

SÉRIE A, N° 1851

N° D'ORDRE :

2718

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

F. HAMMEL

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SULFATES DE LA SÉRIE
MAGNÉSIENNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Février 1939 devant la Commission d'examen

15 FÉV. 1939
MM. JOB..... *Président.*
RIBAUD..... } *Examineurs.*
WYART..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939

SÉRIE A, N° 1851

N° D'ORDRE :

2718

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

F. HAMMEL

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SULFATES DE LA SÉRIE
MAGNÉSIENNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Février 1939** devant la Commission d'examen

MM. JOB..... *Président.*

RIBAUD.....
WYART..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraire.....



H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
Émile PICARD.
Léon BRILLOUIN.
GUILLET.
PÉCHARD.
FREUNDLER.
AUGER.

BLAISE.
DANGEARD.
LESPIEAU.
MARCHIS.
VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD.
LAPICQUE.

G. BERTRAND.
ABRAHAM.
Ch. FABRY.
Léon BERTRAND.
WINTREBERT.
DUBOSCQ.
BOHN.
RABAUD.

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	⊥ Zoologie (Évolution des êtres organisés).	H. BEGHIN.....	⊥ Mécanique physique et expérimentale.
Émile BOREL.....	⊥ Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FOCH.....	⊥ Mécanique expérimentale des fluides.
Jean PERRIN.....	⊥ Chimie physique.	PAUTHENIER.....	⊥ Physique (P. C. B.).
E. CARTAN.....	⊥ Géométrie supérieure.	De BROGLIE.....	⊥ Théories physiques.
A. COTTON.....	⊥ Recherches physiques.	CHRETIEN.....	⊥ Optique appliquée.
J. DRACH.....	⊥ Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	P. JOB.....	⊥ Chimie générale.
Charles PÉREZ. ..	⊥ Zoologie.	LABROUSTE.....	⊥ Physique du Globe.
M. GUICHARD.....	⊥ Analyse et mesures chimiques.	PRENANT.....	⊥ Anatomie et Histologie comparées.
Paul MONTEL.....	⊥ Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	VILLEY.....	⊥ Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM ..	⊥ Botanique.	COMBES.....	⊥ Physiologie végétale.
G. JULIA.....	⊥ Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER.....	⊥ Mathématiques générales.
C. MAUGUIN.....	⊥ Minéralogie.	PÉRES.....	⊥ Mécan. théor. des fluides.
A. MICHEL-LÉVY. ⊥	⊥ Pétrographie.	HACKSPILL.....	⊥ Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD.....	⊥ Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	⊥ Physiologie générale.
A. DENJOY.....	⊥ Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	⊥ Technique Aeronautique.
L. LUTAUD.....	⊥ Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	⊥ Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	⊥ Physique.	G. RIBAUD.....	⊥ Hautes températures.
G. BRUHAT.....	⊥ Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	⊥ Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	⊥ Enseignement de Physique.	GAULT.....	⊥ Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	⊥ Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....	⊥ Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	⊥ Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	⊥ Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	⊥ Optique appliquée.	LANQUINE.....	⊥ Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND. ⊥	⊥ Botanique.	VALIRON.....	⊥ Mathématiques générales.
M. JAVILLIER.....	⊥ Chimie biologique.	BARRABÉ.....	⊥ Géologie structurale et géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY....	⊥ Physiologie comparée.	MILLOT.....	⊥ Biologie animale (P.C.B.).
F. PICARD.....	⊥ Zoologie (Évolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....	⊥ Théories physiques.
Henri VILLAT....	⊥ Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	⊥ Chimie organique.
Ch. JACOB.....	⊥ Géologie.	G. DARMOIS.....	⊥ Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
P. PASCAL.....	⊥ Chimie générale.	CHATTON.....	⊥ Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	⊥ Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	⊥ Chimie biologique.
E. ESCLANGON....	⊥ Astronomie.	Jacques BOURCART.	⊥ Géographie physique et géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS ⊥	⊥ Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	⊥ Physique générale et Radioactivité.
		PLANTEFOL.....	⊥ Biologie végétale (P.C.B.).
		CABANNES.....	⊥ Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	⊥ Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST.....	⊥ Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND.....	⊥ Mathématiques.

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A MONSIEUR EUGÈNE CORNEC,
Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg.

*Qu'il veuille bien trouver ici l'expression
de toute notre gratitude et de tout le respect
que nous lui portons.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SULFATES DE LA SÉRIE MAGNÉSIENNE

Par F. HAMMEL

Nos recherches ont été effectuées, en ce qui concerne la partie chimique, au laboratoire de M. E. Cornec, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg. Qu'il nous soit permis d'exprimer à notre maître notre profonde gratitude pour l'intérêt constant qu'il a bien voulu porter à notre travail. Ses précieux conseils et son amitié nous ont été des encouragements que nous n'oublierons jamais.

En ce qui concerne la partie rayons X, toutes les expériences ont été faites au laboratoire de M. R. Hocart, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg. M. Hocart nous a initié à la technique des rayons X et nous a donné les notions nécessaires à l'interprétation des diagrammes. A lui aussi vont nos sentiments de respectueuse gratitude et nos vifs remerciements.

INTRODUCTION

Dans un premier travail, nous avons étudié les solutions de sulfate de manganèse par cryoscopie, par abaissement du point de transition du sulfate de sodium, par abaissement du point d'eutexie glace-nitrate de potassium. Nous avons pu conclure, contrairement à ce qui avait été annoncé (14), qu'à égalité de concentration pondérale, les solutions étaient identiques quel que fut le degré d'hydratation ou le mode de préparation du sulfate manganeux employé (50).

Nous avons ainsi été conduit à nous intéresser, après beaucoup d'autres, aux cristaux des sulfates de la série magnésienne.

Les hydrates que l'on obtient aisément par cristallisation des solutions aqueuses à la température ordinaire : heptahydrates des sulfates de magnésium, de fer, de cobalt, de nickel, de zinc et pentahydrates des sulfates de manganèse, de cuivre sont remarquables par la ressemblance de leurs formes cristallines : en associant deux ou plusieurs de ces sulfates on obtient facilement des cristaux mixtes. Les deux séries isomorphes des heptahydrates des sulfates de la série magnésienne sont des exemples classiques de l'isomorphisme.

Nos connaissances sur les autres hydrates, plus pauvres en eau, et sur les sulfates anhydres sont beaucoup moins avancées. La recherche de ces espèces se fait surtout par l'étude des solubilités et par l'étude de la dissociation des hydrates riches en eau.

Malgré les très nombreux travaux parus, beaucoup d'hydrates ont été décrits dont l'existence en tant qu'espèce chimi-

que n'est pas encore certaine. Ceci tient d'une part à l'existence fréquente de formes instables, d'autre part à la difficulté, trop souvent méconnue, de distinguer les mélanges des corps purs.

Les méthodes d'étude par les rayons X n'ont guère été utilisées à cet effet.

D'une part la symétrie peu élevée des quelques hydrates bien cristallisés complique singulièrement l'interprétation des diagrammes; d'autre part les hydrates pauvres se présentent, quelle que soit la méthode de préparation, sous forme de cristaux microscopiques ou de poudres amorphes d'apparence.

Ces deux raisons jointes à la nécessité d'isoler ces produits de l'humidité atmosphérique — rehydratation des hydrates pauvres, efflorescence des hydrates riches — ont fait que les cristallographes ne se sont guère intéressés aux hydrates pauvres des sulfates de la série magnésienne. De leur côté les chimistes, qui de plus en plus se familiarisent avec la technique des rayons X, se sont généralement bornés à publier des diagrammes de poudre, sans donner les distances réticulaires correspondant aux raies. Sous cette forme les documents perdent la majeure partie de leur valeur, souvent ils sont inutilisables.

Nous avons entrepris le présent travail dans l'intention d'étudier plus systématiquement les sulfates de la série magnésienne. Nous nous sommes attaché à préparer des phases pures. Les espèces ainsi isolées ont été caractérisées par leur diagramme de poudre. La méthode de Debye et Scherrer constitue en effet la seule technique qui permette d'étudier des produits pulvérulents à l'abri de l'humidité atmosphérique.

La préparation des divers hydrates, la comparaison de leurs diagrammes de poudre, le calcul et la détermination des dimensions de leur maille cristalline font l'objet des deux premières parties de ce mémoire.

Dans la troisième et la quatrième partie on compare entre elles ces mailles, leurs dimensions, leurs volumes et surtout les volumes moléculaires.

On discute la valeur des différentes méthodes de mesure des densités de corps pulvérulents. On montre qu'il existe des relations simples entre les dimensions des mailles des différents hydrates d'un même sulfate.

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODE DE TRAVAIL ET DE CALCUL

La méthode de Debye et Scherrer constitue pour le chimiste la technique de choix pour examiner, au moyen des rayons X, des sels finement divisés tels qu'on les obtient par déshydratation; son emploi s'imposait d'autant plus que beaucoup de sels étudiés risquaient de se rehydrater ou de s'effleurir très rapidement par simple exposition à l'air du laboratoire; la méthode des poudres de Debye et Scherrer permet en effet d'isoler les produits de l'atmosphère du laboratoire.

Méthode des Poudres. — Nous nous sommes servi d'une chambre Seemann de 28 mm. de rayon. La substance était enfermée dans un tube capillaire de verre léger de 0,5 mm. de diamètre, elle était pulvérisée au mortier d'agate, dans les cas où elle avait été préparée par cristallisation; pour plus de sûreté le capillaire était animé d'une rotation continue d'un tour par heure. Le rayonnement X utilisé était le rayonnement $K\alpha$ du fer; il était fourni par un tube démontable Beaudouin à cathode incandescente, à une fenêtre. Le rayonnement $K\beta$ était éliminé par un filtre de bioxyde de manganèse. La puissance dans le circuit secondaire était de 0,2 kw. (6,5 mA sous 25 à 30 kv). Les diagrammes obtenus avec ce dispositif présentent, pour des poses de 3 heures, une vingtaine de raies dont les positions sont faciles à repérer dans les 6 premiers centimètres à partir de la tache centrale.

Précision des mesures. — Les mesures sur les diagrammes ont été faites à l'œil nu, au moyen d'une règle divisée

au demi-millimètre. L'expérience a montré que la précision ainsi obtenue était de $\pm 0,1$ mm. dans les cas des diagrammes de poudre.

Représentation graphique. — La distance $2n$ de chaque raie à sa symétrique par rapport à la tache centrale a été convertie par le calcul en distance réticulaire d'après la formule classique :

$$(1) \quad \frac{d}{s} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{où} \quad \theta = \frac{n}{2R};$$

d distance réticulaire ;

λ longueur d'onde du rayonnement employé ;

R rayon de la chambre spectrographique ;

s nombre entier.

Représentation. — Les valeurs d ainsi calculées ont été portées sur des graphiques où chaque raie est représentée par un trait vertical de hauteur proportionnelle à l'intensité observée de la raie, la valeur de d étant portée horizontalement (voir par exemple la figure 5 de la page 37).

Sous cette forme, les diagrammes deviennent très facilement comparables (on peut aussi les comparer directement à ceux obtenus avec des rayonnements X de longueur d'onde différente, ce qui ne serait pas le cas si l'on portait en abscisses les valeurs de n ou de θ , ainsi qu'on le fait fréquemment).

Comme les sels examinés possèdent pour la plupart une symétrie cristalline peu élevée (orthorhombique, monoclinique, triclinique) les diagrammes de poudre ne renseignent que sur les distances de plans réticulaires. Pour se prononcer sur les dimensions des mailles il aurait été nécessaire d'examiner chaque hydrate par la méthode du cristal tournant. Mais comme nous l'avons déjà dit, on ne peut pas, dans la majorité des cas, préparer ou conserver à l'air des cristaux, ayant les dimensions requises.

Nous avons utilisé, pour tourner cette difficulté, une méthode de calcul qui permettait, dans le cas des sulfates de

la série magnésienne d'éviter l'examen de chacun des sels par la méthode du cristal tournant. On verra plus loin que les diagrammes de poudre de sulfates différents, pris au même degré d'hydratation, sont généralement tels qu'à une raie de l'un correspond une raie de l'autre; même la répartition des intensités est sensiblement identique pour les différents diagrammes ⁽¹⁾, qui constituent de la sorte une véritable traduction graphique de l'isomorphisme des différents sulfates.

(Cet isomorphisme bien connu pour les heptahydrates, les hexahydrates et les pentahydrates avait été entrevu par les cristallographes pour les tétrahydrates, mais il n'avait été signalé ni pour les monohydrates, ni pour les sels anhydres) ⁽²⁾.

Le calcul des paramètres de cristaux isomorphes à partir des diagrammes de poudre est possible si les dimensions de la maille d'un des termes de la série isomorphe sont connus. Ces dimensions ont été déterminées par l'application de la méthode du cristal tournant à un cristal de la série qui avait pu être obtenu suffisamment bien cristallisé. Si a, b, c sont les paramètres, α, β, γ , les angles des axes, les équidistances des familles de plans réticulaires d'indices (pqr) sont données par la relation classique.

$$(2) \quad d_{pqr} =$$

$$\sqrt{\frac{\sin^2 \alpha \sin^2 \gamma \sin^2 \eta}{\frac{p^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{q^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{r^2}{c^2} \sin^2 \gamma - \frac{2pq}{ab} \sin \alpha \sin \beta \cos \zeta - \frac{2qr}{bc} \sin \beta \sin \gamma \cos \xi - \frac{2pr}{ac} \sin \gamma \sin \alpha \cos \eta}}$$

(1) Ce qui vient d'être dit s'applique surtout aux raies d'intensité moyenne et forte; les raies faibles disparaissent facilement dans le noircissement continu, on ne s'étonnera donc pas de voir différer par le nombre de raies deux diagrammes de poudre de substances isomorphes.

(2) Les séries isomorphes citées réunissent les deux conditions de l'isomorphisme: même formule chimique et même forme extérieure des cristaux. Une troisième condition: formation de cristaux mixtes n'est signalée que pour les deux séries isomorphes des heptahydrates (isodimorphisme); pour les autres séries nous n'avons trouvé aucune indication à ce sujet.

où les cosinus des angles dièdres du trièdre de référence sont donnés par :

$$\cos \zeta = \frac{\cos \gamma - \cos \beta \cos \alpha}{\sin \beta \sin \alpha}$$

$$\cos \xi = \frac{\cos \alpha - \cos \gamma \cos \beta}{\sin \gamma \sin \beta}$$

$$\cos \eta = \frac{\cos \beta - \cos \alpha \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \gamma}$$

La confrontation de ces équidistances possibles avec celles que l'on calcule à partir des raies du diagramme de poudre permet de fixer les indices des plans réflecteurs qui ont engendré ces raies. On a, de la sorte, attribué chaque raie du diagramme de poudre de l'espèce étudiée à un plan d'indice connu.

A un second cristal, isomorphe du premier, correspond un diagramme analogue. Il est donc naturel d'attribuer aux plans réflecteurs, qui ont engendré les raies homologues de ce diagramme, les mêmes indices que ceux que nous venons de calculer pour le diagramme du cristal dont les paramètres sont connus.

Les indices des plans réticulaires une fois admis, on peut calculer les paramètres à partir des distances d de ces plans, tirées des mesures sur le diagramme de poudre. Le calcul est inverse de celui qui a permis de calculer d_{pqr} à partir des paramètres et des angles (formule 2). Dans la majorité des cas les angles sont connus avec suffisamment de précision par les mesures de la cristallographie classique. Il suffit alors d'écrire trois équations analogues à l'équation 2 pour en tirer les trois paramètres a , b et c du sel pour lequel il a été impossible de faire des diagrammes de cristal tournant.

Méthode du cristal tournant. — Dans le cas des sulfates de la série magnésienne nous avons trouvé dans les ouvrages de cristallographie les paramètres des heptahydrates, de l'hexahydrate quadratique, d'un pentahydrate et d'un sel

anhydre. Si l'on voulait déterminer par la méthode du cristal tournant les paramètres d'au moins un sel par série d'hydrates, il restait à déterminer ceux d'un hexahydrate monoclinique, d'un tétrahydrate et d'un monohydrate.

Nous avons utilisé le même dispositif que pour les diagrammes de poudre. Au lieu du capillaire contenant la poudre, on montait un cristal ou fragment de cristal de dimensions de l'ordre du millimètre. La verticalité de l'arête autour de laquelle s'effectuait la rotation était réalisée en agissant à la main sur le cristal fixé par de la cire à l'axe tournant du spectrographe. Deux heures de pose ont suffi dans ce cas. Etant donné la simplicité du montage employé, la précision sur la mesure de n est médiocre, $\pm 0,4$ mm. donc inférieure à celle de la méthode des poudres.

Exemples.

Voici, pour illustrer la méthode de travail que nous venons d'exposer, quelques exemples des calculs qui nous ont servi à déterminer les paramètres groupés dans la deuxième partie de ce travail.

Premier exemple.

Amélioration des résultats de la méthode du cristal tournant au moyen de l'étude du diagramme de poudre : $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (monoclinique).

D'après Marignac (3) l'angle β a une valeur de $90^\circ 53'$. D'autre part nous avons calculé à partir du diagramme de cristal tournant les paramètres.

$$a = 6,0 \pm 0,2 \text{ \AA}$$

$$b = 13,6 \pm 0,3 \text{ \AA}$$

$$c = 8,0 \pm 0,3 \text{ \AA}$$

Au moyen de ces paramètres et de l'angle β on calcule les distances de plans réticulaires de la deuxième colonne du tableau I. En mettant en regard de ces valeurs les distances

TABLEAU I

Attribution d'indices cristallographiques aux plans qui ont engendré les raies du diagramme de poudre de $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ par comparaison des valeurs possibles de d calculées au moyen des paramètres déterminés par la méthode du cristal tournant, avec les valeurs expérimentales (tolérance 2 0/0).

Indice cristallo- graphique du plan réflecteur	Equidistance en Å de plans réticulaires calculée à partir des paramètres déterminés par cristal tournant	Equidistance en Å de plans réticulaires calculée à partir des mesures sur les diagrammes de poudre	Tolérance 2 0/0
010	13,61		$\pm 0,27$
001	8,005		
011	6,900		$\pm 0,12$
020	6,803	6,898	
100	5,997		
110	5,487	5,482	
021	5,184		
101	4,833		
101	4,766		
111	4,554		
030	4,535	4,499	
111	4,498		
120	4,498		$\pm 0,06$
002	3,999		
031	3,946	4,001	
121	940		
121	903		
012	837		
130	617		
022	447	3,442	
040	399		
102	351		
102	315		
131	307		
131	285	3,258	
112	254		
112	210		
041	129		
122	006		
200	2,999		
032	999	2,990	
122	972		
140	957		

TABLEAU I (suite).

Indice cristallo- graphique du plan réflecteur	Equidistance en Å de plans réticulaires calculée à partir des paramètres déterminés par cristal tournant	Equidistance en Å de plans réticulaires calculée à partir des mesures sur les diagrammes de poudre	Tolérance 2 0/0
210	2,929		
201	823		
201	794		
141	780		
141	767		
211	764		
220	744		
211	737	2,722	
132	695		
132	670		
003	666		
013	616		
221	607		
042	590	2,573	
221	585		
230	502		
023	482		
103	450		
103	422	2,457	
202	417		
113	411		
231	397		
113	385		
202	382		
142	386	2,380	
212	380		
231	379		
142	369		
212	346		
123	305		
033	298		
123	282		
222	278	2,294	
240	249		
222	248		
241	172		
241	158		
133	156		
133	137		
232	133		
232	2,108	2,074	
043	098		

TABLEAU I (suite et fin).

Indice cristallo- graphique du plan réflecteur	Equidistance en Å de plans réticulaires calculée à partir des paramètres déterminés par cristal tournant	Equidistance en Å de plans réticulaires calculée à partir des mesures sur les diagrammes de poudre	Tolérance 2 o/o
203	2,008	2,074	$\pm 0,04$
004	2,000		
300	2,000		
143	1,987		
213	1,986		
014	1,979		
310	1,978		
203	1,978		
143	973		
242	970		
213	957	1,989	
242	950		
301	947		
301	933		
311	927		
223	926		
024	918		
320	918		
311	915		
104	906		
223	899	1,895	
104	888		
114	887		
321	871		
114	870		
321	859		
233	836		
124	835		
233	843		
330	829		
034	829	1,812	
124	819		
302	800		
331	778		
302	777		

expérimentales tirées des mesures sur les diagrammes de poudre et en admettant une tolérance de ± 2 o/o (imprécision moyenne des mesures sur le diagramme de cristal tour-

nant) on peut établir la correspondance entre les raies et les indices des plans réflecteurs (voir tableau II).

Remarque. — La formule générale (2) devient pour le système monoclinique :

$$(3) \quad d_{pqr} = \frac{\sin \beta}{\sqrt{\frac{p^2}{a^2} + \frac{q^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{n^2}{c^2} - \frac{2pr \cos \beta}{ac}}}.$$

elle permet de calculer les distances réticulaires correspondant à toutes les raies possibles du diagramme de poudre. Pratiquement nous nous sommes toujours borné à calculer les distances réticulaires supérieures à 1,8 Å ; les raies correspondant à des équidistances inférieures étaient en effet difficilement mesurables et d'intensité faible ; de plus, pour les paramètres auxquels nous avons affaire, le nombre d'indices (pqr) qu'on peut attribuer à une raie, devient trop grand pour que leur connaissance soit d'une utilité quelconque ⁽¹⁾.

La mesure des distances des raies du diagramme de poudre se fait au dixième de millimètre près. Ceci représente sur les distances réticulaires comprises entre 2 Å et 5 Å une précision de 0,3 à 0,7 o/o. La méthode est donc plus précise que celle du cristal tournant (imprécision 2 à 4 o/o) telle que nous l'avons pratiquée (rotation complète, collimateur de 0,5 mm. de diamètre, cristaux de qualité médiocre).

Pour calculer les paramètres on prend les distances réticulaires de trois plans qui ont donné des raies intenses sur le diagramme et dont on connaît maintenant les indices, soient les plans d'indices (111) (110) et (020) qui ont respectivement pour distance réticulaire, 4,499, 5,482 et 6,898 Å.

(¹) Il faut, en effet, que la différence entre les nombres calculés soit supérieure à l'erreur admise (± 1 o/o) pour que l'on puisse se prononcer sans équivoque sur l'indice correspondant à une raie.

TABLEAU II

Vérification des paramètres : Calcul des distances réticulaires correspondant aux indices du tableau I ; leur comparaison avec les distances réticulaires expérimentales.

Indice du plan réflecteur	Distance en Å des plans réticulaires calculée à partir des paramètres	Distance en Å des plans réticulaires calculée à partir du diagramme de poudre
011	6,851	6,898
020	6,900	
110	5,487	
120	4,517	
111	4,471	4,499
031	3,974	
040	3,449	
102	3,261	
032	2,990	2,990
140	2,987	
200	2,985	
122	2,985	
220	2,739	2,722
211	2,722	
013	2,577	
221	2,575	
023	2,476	2,457
202	2,397	
231	2,396	
142	2,388	
103	2,387	2,380
113	2,380	
231	2,377	
142	2,369	
212	2,361	2,294
033	2,278	
043	2,088	
300	1,989	
203	1,986	1,989
320	1,911	
223	1,909	
311	1,903	
223	1,880	1,895
104	1,877	
233	1,824	
124	1,811	
034	1,809	1,812
233	1,799	

On peut écrire :

$$d_{111} = 4,499 = \frac{\sin \beta}{\sqrt{\frac{1}{a^2} + \frac{\sin^2 \beta}{b^2} + \frac{1}{c^2} + \frac{2 \cos \beta}{ac}}}$$

$$d_{110} = 5,482 = \frac{\sin \beta}{\sqrt{\frac{1}{a^2} + \frac{\sin^2 \beta}{b^2}}}$$

$$d_{020} = 6,898 = \frac{\sin \beta}{\sqrt{\frac{4 \sin^2 \beta}{b^2}}} = \frac{b}{2}$$

Nous pouvons tirer de ces trois équations, β étant égal à $90^\circ 5'$, les trois inconnues a , b et c .

Nous avons trouvé ⁽¹⁾ :

	Cristal tournant
$a = 5,97 \text{ \AA}$	$6,0 \pm 0,2 \text{ \AA}$
$b = 13,8 \text{ \AA}$	$13,6 \pm 0,3 \text{ \AA}$
$c = 7,87 \text{ \AA}$	$8,0 \pm 0,3 \text{ \AA}$

Si l'on tient compte de l'imprécision de $\pm 0,7$ o/o sur les distances de plans réticulaires calculées à partir des diagrammes de poudre, les paramètres calculés pour le tétrahydrate de sulfate de manganèse sont :

$$\begin{aligned} a &= 5,97 \pm 0,04 \text{ \AA} \\ b &= 13,8 \pm 0,09 \text{ \AA} \\ c &= 7,87 \pm 0,05 \text{ \AA} \end{aligned}$$

On peut vérifier ces paramètres, par la coïncidence entre les valeurs de d calculées à partir des paramètres et celles tirées des mesures sur les diagrammes de poudre, c'est ce qui a été fait au tableau II.

On voit que les valeurs calculées concordent à mieux de 1 o/o près avec les valeurs expérimentales.

Deuxième exemple.

Utilisation des paramètres d'un sulfate pour la détermination de ceux d'un sulfate isomorphe qui n'a été obtenu qu'à l'état pulvérulent : $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

(1) Par approximations successives.

Nous n'avons pu obtenir qu'un seul tétrahydrate bien cristallisé, celui du sulfate de manganèse pour lequel nous venons de donner le calcul des paramètres. Les autres tétrahydrates ont été obtenus par déshydratation c'est-à-dire à l'état de poudres fines. Leurs diagrammes de poudre et celui du tétrahydrate du sulfate de manganèse montrent une correspondance de leurs raies, autant au point de vue de la distance réticulaire des plans qui les ont engendrées qu'au point de vue de l'intensité (voir fig. 5). Les diagrammes de poudre satisfont donc aux conditions qu'exige notre méthode de calcul.

TABLEAU III

Attribution des indices admis pour le sulfate manganeux aux raies du sulfate ferreux.

SO ⁺ Fe		SO ⁺ Mn		Indices cristallogr. des plans réticulaires
Distance en Å des plans réticulaires calculée à partir du diagramme de poudre	Intensité de la raie	Distance en Å des plans réticulaires calculée à partir du diagramme de poudre	Intensité de la raie	
6,732	I	6,898	I	011-020
5,403	III	5,482	III	110
4,446	IV	4,499	IV	120-111
3,955	III	4,001	II	031
3,362	I	3,442	II	040
3,212	II	3,258	II	102
2,952	IV	2,990	IV	032-140
				200-122
		2,722	I	220-211
2,562	I	2,573	II	013-221
		2,457	I	023
		2,380	I	202-231-142
				103-113-231
				142-212
2,248	I	2,294	I	033
		2,074	I	043
1,962	I	1,989	II	300-203

Il s'agit en premier lieu d'attribuer aux raies du sel de fer les indices correspondants des raies du sel de manganèse (tableau III).

Il n'y a plus qu'à appliquer aux distances des plans réticulaires du sulfate ferreux la méthode de calcul qui nous a servi dans l'exemple précédent à corriger les paramètres du sulfate de manganèse :

Connaissant l'angle $\beta = 91^{\circ}5'$, nous déduisons des trois équations :

$$d_{020} = 6,732 = \frac{\sin 91^{\circ}5'}{\sqrt{\frac{4 \sin^2 91^{\circ}5'}{b^2}}} = \frac{b}{2}$$

$$d_{110} = 5,403 = \frac{\sin 91^{\circ}5'}{\sqrt{\frac{1}{a^2} + \frac{\sin^2 91^{\circ}5'}{b^2}}}$$

$$d_{111} = 4,446 = \frac{\sin 91^{\circ}5'}{\sqrt{\frac{1}{a^2} + \frac{\sin^2 91^{\circ}5'}{b^2} + \frac{1}{c^2} + \frac{2}{ac} \cos 91^{\circ}5'}}$$

les trois paramètres :

$$a = 5,90 \text{ \AA}$$

$$b = 13,5 \text{ \AA}$$

$$c = 7,74 \text{ \AA}$$

paramètres que nous avons pu vérifier en calculant toutes les raies du diagramme de poudre à moins de 1 o/o près (tableau IV).

Remarque. — Si dans l'équation (3) qui donne d pour le système monoclinique, β tend vers 90° , le second membre de la formule 3 tend vers :

$$\frac{1}{\sqrt{\frac{p^2}{a^2} + \frac{q^2}{b^2} + \frac{r^2}{c^2}}}$$

expression relative au système orthorhombique. Pratiquement, si l'on tient compte de l'imprécision de la détermination de a , b et c on voit qu'on a le droit d'appliquer cette

TABLEAU IV

Vérification à l'aide du diagramme de poudre
des paramètres calculés pour le sulfate ferreux.

Indice cristallographique du plan réflecteur	Distance en Å des plans réticulaires calculée à partir du diagramme	Distance en Å des plans réticulaires calculée à partir des paramètres
011	6,732	6,711
020	6,732	6,750
110	5,403	5,407
120	4,446	4,446
111	4,446	4,432
031	3,955	3,890
040	3,362	3,375
102	3,212	3,236
032	2,952	2,933
140	2,952	2,930
200	2,952	2,950
013	2,562	2,534
221	2,562	2,552
033	2,248	2,238
300	1,962	1,967
203	1,962	1,942

formule au cristal monoclinique tant que β est compris entre 89° et 91° .

Les résultats figurant dans la suite du travail ont tous été obtenus par des calculs analogues à ceux que nous venons d'exposer. En effet à chaque famille d'hydrates correspondent des diagrammes de poudre dans lesquels la disposition des raies satisfait aux relations définies plus haut. Pour chaque diagramme la vérification des paramètres a été faite et la concordance entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales a été très satisfaisante (accord à moins de 1 o/o).

DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION DES PRODUITS. APPLICATION ET RÉSULTATS DE LA MÉTHODE DE CALCUL ET INDICATIONS BIBLIOGRAPHIQUES

La méthode de calcul qui vient d'être exposée s'appuie essentiellement sur la relation qui existe entre les diagrammes des sulfates pris au même degré d'hydratation ; nous grouperons donc les hydrates à même nombre de molécules d'eau.

En dehors d'un hydrate du sulfate de manganèse cristallisé avec 3,5 molécules d'eau, nous n'avons pas rencontré d'hydrate ni de variété non encore signalés. Mais beaucoup de ceux que nous avons pu obtenir résultaient d'observations quasi fortuites ou de l'interprétation de courbes de déshydratation ou de diagrammes de solubilité et n'avaient été obtenus comme espèces cristallographiquement définies. Nous avons donc dû préciser et souvent même définir les conditions d'isolement de ces produits sous la forme de phases cristallines ou microcristallines donnant par diffraction de rayons X des diagrammes nets. C'est ce qui justifie la description détaillée de l'obtention de ces espèces.

Préparations. — Pour préparer les différents hydrates on est parti de l'hydrate stable à la température du laboratoire en présence de sa solution.

CRISTALLISATION. — Les produits « purs » du commerce ont été recristallisés, séchés entre papiers filtres et remis en solution. Cette solution a été amenée ensuite à une température

et une concentration telles qu'elle fût légèrement sursaturée par rapport à l'hydrate qu'on voulait préparer.

La cristallisation qui se produisait soit spontanément, soit par introduction de germes a été troublée pour obtenir des cristaux de petites dimensions ⁽¹⁾.

On obtient par cette méthode des cristaux dont les dimensions sont, au maximum, de 0,2 mm. et qui ne renferment sensiblement pas d'inclusions d'eau-mère. Après essorage, les cristaux ont été pressés entre papiers filtres, jusqu'à être « secs à l'air », c'est-à-dire, jusqu'à ce que la poudre cristalline ne s'agglomère plus. Ils ont été conservés en flacons bouchés à l'émeri et paraffinés.

REMARQUE. — Toutes ces préparations ont été faites à l'air, sauf celles des hydrates du sulfate ferreux, pour lesquels toutes les opérations ont été réalisées dans le vide ou dans une atmosphère de gaz carbonique.

Déshydratation. — Tous les autres sels ont été préparés par déshydratation à partir de ces hydrates riches en eau.

A chaud. — La déshydratation à chaud a été faite d'une manière analogue à celle pratiquée au laboratoire de M. Cornec (5), (6), (23), (27). Nous nous sommes servi du four vertical décrit par Selva (6). Pour toutes les expériences, l'air était saturé de vapeur d'eau à 18°. Les expériences, aussi bien à température constante qu'à température croissant linéairement avec le temps (5), ont été suivies en traçant la courbe poids-temps (7). Au moment où nous avons observé le palier correspondant à l'hydrate cherché, la nacelle a été retirée du four et conservée dans un flacon bouché et paraffiné.

Pour les sels anhydres difficiles à atteindre (SO^4Co ; SO^4Ni ; SO^4Fe) la déshydratation a été faite exceptionnellement dans le vide et en présence d'anhydride phosphorique.

⁽¹⁾ On peut se servir, pour amorcer la cristallisation, indifféremment d'un germe de l'hydrate qu'on veut obtenir ou bien d'un germe isomorphe (Lecoq de Boisbaudran) (8), (9), (10), (11).

Les indications que l'on trouvera par la suite sur la durée et le résultat des déshydratations se rapportent toujours, sauf mention spéciale, à environ 1 g. du produit initial qui était contenu dans un creuset cylindrique d'un diamètre intérieur de 15 mm. et de 5 mm. de hauteur.

A FROID. — Dans l'intention de déceler éventuellement des hydrates intermédiaires instables, nous avons laissé pendant plusieurs mois, des sulfates hydratés dans une enceinte fermée en présence d'un grand excès de corps ayant une faible tension de vapeur d'eau : anhydride phosphorique, acide sulfurique, potasse caustique, chlorure de calcium, monohydrate du sulfate à déshydrater. Ces expériences n'ont pas mis en évidence d'hydrate nouveau, mais on verra par la suite que les hydrates ainsi obtenus se distinguent de ceux préparés à chaud par la dimension des grains.

Comme toutes les expériences ont porté sur des sulfates purs, nous nous sommes contenté en général de déterminer le degré d'hydratation par « cuisson à l'anhydre » : un gramme environ de sel hydraté était pesé dans un creuset et additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, chauffé au four électrique à environ 180° jusqu'à disparition des fumées blanches et ensuite à 300° jusqu'à ce que deux pesées à 6 heures d'intervalle fussent concordantes à moins de 0,3 mg.

A titre de contrôle ces analyses ont été doublées dans un certain nombre de cas par des dosages électrolytiques.

Les écarts entre les résultats des deux méthodes étaient négligeables, étant donné la précision des expériences auxquelles ces échantillons étaient destinés.

EXEMPLE. — Dosage d'un sulfate de cobalt hydraté, légèrement effleuré.

	Electrolyse	Cuisson à l'anhydre
Pesé :	0 g. 956 hydrate	2 g. 060 hydrate
0 g. 2026 Co =	0 g. 534 sulf. anhydre	1 g. 151 sulf. anhydre
Différence :	0 g. 422 eau	0 g. 909 eau
Composition :	SO ⁺ Co 6,81 H ² O	SO ⁺ Co 6,80 H ² O

Le fait que les hydrates riches servent de produit de départ pour la préparation des autres sels examinés nous fait adopter l'ordre : heptahydrates, hexahydrates, pentahydrates, ..., sels anhydres.

Heptahydrates monocliniques. — Sulfate ferreux, sulfate de cobalt.

L'heptahydrate du sulfate de fer et l'heptahydrate du sulfate de cobalt ont été préparés par cristallisation à la température du laboratoire.

La cristallisation du sel de cobalt a été amorcée par un germe de sulfate ferreux pour éviter la formation de l'hexahydrate.

Le tableau VI contient les données cristallographiques relatives à ces deux heptahydrates, les diagrammes de poudre sont schématisés dans la figure 1.

BIBLIOGRAPHIE :

HYDRATES INSTABLES. — En amorçant des solutions sursaturées avec des germes d'un heptahydrate monoclinique stable, Lecoq de Boisbaudran (8) a obtenu les sels instables suivants : sulfates de magnésium, de nickel (très instable), de cuivre, de zinc. Les heptahydrates des sulfates de magnésium, de nickel, de zinc, se transforment en leur forme stable orthorhombique soit spontanément, soit par contact avec un germe d'heptahydrate orthorhombique.

HYDRATES STABLES. — Les études de solubilité montrent que les heptahydrates des sulfates de manganèse, de fer, de cobalt sont stables en présence de leurs solutions aqueuses.

$\text{SO}^+\text{Fe } 7\text{H}^2\text{O}$ de — 1082 à 56°56 Fraenkel (12).

$\text{SO}^+\text{Co } 7\text{H}^2\text{O}$ de — 207 à 43°43 Rohmer (13).

$\text{SO}^+\text{Mn } 7\text{H}^2\text{O}$ de — 11°4 à 8°6 Krepelka et Rejha (14).

Pour ces mêmes heptahydrates les recueils de cristallographie signalent des cristaux naturels plus ou moins impurs :

La mallardite, sulfate de manganèse :

$$a : b : c = 1,2245 : 1 : 1,5727 \quad \beta = 104^{\circ}51'$$

Günther (15)

TABLEAU VI. — Constantes cristallographiques des heptahydrates monoclinaux.

	β par mesures cristallographiques	Paramètres (en Å)		Rapport des paramètres $a_0 : b_0 : c_0$	Rapport d'axes des cristallographes $a : b : c$
		a_0	b_0 c_0		
Fe	104°15'30" Zepharovitch (2)	15,34	12,98 20,02	1,18 : 1 : 1,54	1,1828 : 1 : 1,5427 Zepharovitch (2)
		Westenbrink (1) par cristal tour- nant et $a : b : c$ des cristallographes			
Co	104°40' Marignac (34)	15,45	13,08 20,04	1,18 : 1 : 1,53	1,1815 : 1 : 1,5325 Marignac (34)
		Westenbrink (1), un diagr. de Bragg et $a : b : c$ des cristallographes			

Les paramètres ont été vérifiés sur les diagrammes de poudre.
L'heptahydrate du sulfate de manganèse, qui fait partie de cette série isomorphe, n'est stable qu'au-dessous de 80°, il n'a pas pu être examiné.



Fig. 1. — Heptahydrates monoclinaux. Diagrammes de poudre.

La mélanterite (2), sulfate de fer :

$$a : b : c = 1,1828 : 1 : 1,5421 \quad \beta = 104^{\circ}14'$$

La biebérite, sulfate de cobalt, pour laquelle nous n'avons pas trouvé d'indication cristallographique.

Signalons enfin qu'il existerait un sulfate de cuivre heptahydraté naturel, la boothite; elle a été décrite par Schaller (17) qui n'a disposé que de fragments cristallins impurs, les mesures cristallographiques ont donné

$$a : b : c : 1,1622 : 1 : 1,5000 \quad \text{et} \quad \beta = 105^{\circ}36'$$

Westenbrink (1) a étudié au moyen des rayons X les deux heptahydrates stables, ses résultats confirmés par les nôtres figurent au tableau VI.

Heptahydrates orthorhombiques. — Sulfate de magnésium, sulfate de nickel, sulfate de zinc.

Nous avons préparé les sulfates heptahydratés de magnésium, de nickel, de zinc par cristallisation à la température du laboratoire. Dans le cas du sulfate de nickel la cristallisation a été amorcée par un germe d'heptahydrate pour éviter la formation d'hexahydrate. Les diagrammes de poudre sont schématisés dans la figure 2, ils sont la traduction graphique de l'isomorphisme des sulfates examinés. Le tableau VII rassemble les résultats relatifs aux heptahydrates orthorhombiques.

BIBLIOGRAPHIE :

HYDRATES INSTABLES. — Par la même technique que pour les heptahydrates monocliniques Lecoq de Boisbaudran (8) (9) (10) (11) a pu préparer, en amorçant des solutions sursaturées, l'heptahydrate orthorhombique du sulfate de fer et celui du cobalt; leur instabilité n'a pas permis de les examiner par les rayons X.

HYDRATES STABLES. — Les domaines de stabilité en présence de solution aqueuse sont :

TABLEAU VII. — Constantes cristallographiques des heptahydrates orthorhombiques.

	Déterminations de Westenbrink (1) Paramètres a_0 b_0 c_0 (en Å)	Rapport des paramètres $a_0 : b_0 : c_0$	Rapport d'axes des cristallographes $a : b : c$	Paramètres corrigés par diag. de poudre a_0 b_0 c_0 (en Å)	Rapport des paramètres corrigés $a_0 : b_0 : c_0$
Mg	11,89 12,01 6,86 par cristal tournant et $a : b : c$ des cristallographes	0,99 : 1 : 0,57	0,9901 : 1 : 0,5704 Brooke (19)	11,9 12,0 6,86	0,99 : 1 : 0,57
Ni	11,86 12,08 6,81 un diagramme de Bragg et $a : b : c$ des cristallographes	0,98 : 1 : 0,56	0,9815 : 1 : 0,5656 Marignac (3)	11,7 11,8 6,83	0,99 : 1 : 0,58
Zn	11,85 12,09 6,83 un diagramme de Bragg et $a : b : c$ des cristallographes	0,98 : 1 : 0,56	0,9804 : 1 : 0,5631 Brooke (18)	11,7 11,9 6,78	0,98 : 1 : 0,57



Fig. 2. — Heptahydrates orthorhombiques. Diagrammes de poudre.

$\text{SO}^4\text{Mg} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ de 108 à 4802 d'Ans (20).

$\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ de — 3015 à + 290 Chrétien et Rohmer (2).

$\text{SO}^4\text{Zn} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ de 00 à 230 Cohen et Hetterschij (22).

Trouvés dans la nature ces heptahydrates prennent respectivement le nom d'épsomite ou reichardtite, morénosite et goslarite (Günther) (15).

On a signalé d'autre part un sulfate ferreux naturel, la tauriscite, qui serait orthorhombique. Ces hydrates naturels sont vraisemblablement très mal cristallisés, car nous n'avons pu trouver aucune indication cristallographique.

L'étude aux rayons X des trois hydrates stables a été faite par Westenbrink (1) (voir tableau VII).

Hexahydrates monocliniques. — Sulfate de magnésium, sulfate de cobalt, sulfate de nickel, sulfate de zinc.

Préparation.

L'hexahydrate du *sulfate de magnésium* a été obtenu par déshydratation de l'heptahydrate à 43° (après 16 heures, la composition était $\text{SO}^4\text{Mg} \cdot 5,95 \text{H}^2\text{O}$) ou encore par déshydratation à température croissant linéairement (15° par heure). L'hexahydrate a été atteint à 60°, température à laquelle il n'est plus stable; après peu de temps la déshydratation reprend pour aboutir au tétrahydrate. Des phénomènes analogues ont été observés depuis longtemps au laboratoire de M. Cornec (23).

Nous avons enfin pu obtenir l'hexahydrate artificielle bien cristallisée en évaporant lentement à 60° une solution de sulfate de magnésium. Sous une croûte d'hydrates moins riches nous avons obtenu des cristaux ayant jusqu'à 15 mm. La seule difficulté consistait à débarrasser ces cristaux de l'eau-mère qui les mouillait avant que celle-ci n'eût cristallisé par évaporation et refroidissement. Il a fallu retirer les cristaux un à un et les essuyer rapidement avec du papier filtre.

Le *sulfate de cobalt* hexahydraté a été obtenu de trois manières différentes :

1° Par cristallisation spontanée à 30° d'une solution sursaturée (analyse $5,9\text{H}^2\text{O}$) ;

2° Par déshydratation de l'heptahydrate à la température du laboratoire en présence d'anhydride phosphorique ou d'acide sulfurique concentré (palier pour $\text{SO}^4\text{Co } 6,0\text{H}^2\text{O}$) ;

3° Par rehydratation du monohydrate en présence d'un grand excès d'heptahydrate (palier pour $\text{SO}^4\text{Co } 6,0\text{H}^2\text{O}$).

Nous n'avons pu préparer cet hydrate ni par déshydratation à température régulièrement montante (15° à l'heure), ni par déshydratation à la température de 70°.

SULFATE DE NICKEL — Nous avons obtenu l'hexahydrate monoclinique du sulfate de nickel en essayant de faire cristalliser le monohydrate par évaporation très lente à 95° (voir page 41). Après un mois d'évaporation sans agitation, nous avons trouvé sous la croûte qui s'était formée en surface, des cristaux verts transparents de composition $\text{SO}^4\text{Ni } 5,9\text{H}^2\text{O}$.

Ces cristaux se sont conservés pendant quelques jours, ce qui a permis d'en faire le diagramme de poudre, puis ils sont devenus opaques et de teinte vert bleu. La composition n'avait pas changé (voir plus bas : hexahydrate quadratique).

SULFATE DE ZINC — Il a été impossible d'obtenir un palier à la déshydratation de l'heptahydrate à température régulièrement montante (15° à l'heure) ni à température constante (70°). Nous avons pu l'obtenir par déshydratation de l'heptahydrate à la température du laboratoire en présence d'un grand excès de monohydrate (le palier a été atteint au bout de 350 h.).

DIAGRAMMES DE POUDRE. — Les diagrammes de poudre de tous ces hexahydrates sont très nets. A un même sulfate monoclinique, quelle que soit sa préparation, ne correspond qu'un diagramme. La comparaison des diagrammes des différents sulfates (fig. 3) met en évidence la correspondance entre raies qui nous a permis d'étudier uniquement le sulfate de magnésium par la méthode du cristal tournant ; ses

TABLEAU VIII
Constantes cristallographiques des hexahydrates monocliniques.

	β par mesures cristallographiques	Paramètres déterminés par cristal tournant. a_0 b_0 c_0 (en Å)	Paramètres calculés d'après les diagrammes de poudre ⁽¹⁾ a_0 b_0 c_0 (en Å)	Rapport des paramètres $a_0 : b_0 : c_0$	Rapport d'axes des cristallographes ⁽²⁾ $a : b : c$
Mg	98°34' Marignac (3)	9,9 7,2 23,7 rotations autour de [010] [110] [110] [001]	10,0 7,10 24,0	1,41 : 1 : 3,38	1,4039 : 1 : 3,3366 Marignac (3)
Co	98°43' Marignac (3)		9,90 7,10 23,8	1,39 : 1 : 3,32	1,3959 : 1 : 3,3806 Marignac (3)
Ni	98°17' Marignac (3)		9,90 7,07 23,8	1,39 : 1 : 3,36	1,3723 : 1 : 3,3526 Marignac (3)
Zn	98°12' Wyruboff (24)		9,95 7,05 24,0	1,40 : 1 : 3,40	1,3847 : 1 : 3,3516 Wyruboff (24)

⁽¹⁾ Le paramètre c (24 Å) est mal déterminé, $\frac{n^2}{c^2}$ étant petit par rapport à la somme $\frac{p^2}{a^2} + \frac{q^2}{b^2}$ dans la formule 3 de la page 13.

⁽²⁾ La comparaison du rapport d'axes des cristallographes montre que la détermination par cristal tournant donne pour c une valeur double de celle du rapport d'axes. Pour permettre de comparer plus aisément nous avons doublé le rapport $c : b$ des cristallographes.

paramètres ainsi que ceux calculés à partir des diagrammes de poudre des autres hexahydrates figurent au tableau VIII.

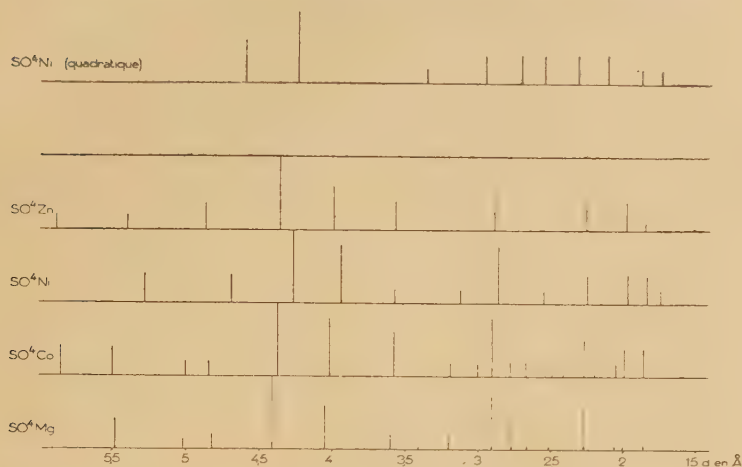


Fig. 3. — Hexahydrates. Diagrammes de poudre.

BIBLIOGRAPHIE : Un seul hexahydrate a été signalé dans la nature :

L'hexahydrate $SO^4Mg \cdot 6H^2O$ (Johnston) (25). Sa densité a été mesurée : 1,757 ; nous n'avons pu trouver aucune autre indication, sur la forme cristalline par exemple. On trouve par contre la description d'un grand nombre d'hexahydrates obtenus au laboratoire.

Mitscherlich (26) et après lui Marignac (34) avaient obtenu $SO^4Mg \cdot 6H^2O$ par cristallisation au-dessus de 30° . D'après des travaux plus récents son domaine de stabilité en présence de solution s'étend de 48 à 68° . Cornec et North (27) ont obtenu ce même hydrate par voie sèche, en déshydratant l'heptahydrate à 43° (palier atteint au bout de 16 heures). A 51° (palier atteint au bout de 5 h. 30) la déshydratation a repris après un palier de 45 minutes, le produit final est le tétrahydrate.

Marignac a obtenu l'hexahydrate du sulfate de cobalt par

cristallisation entre 40° et 50°; Rohmer (13) l'a rencontré comme forme stable entre 43° et 64° lorsqu'il a fait l'étude de la solubilité du sulfate de cobalt dans l'eau.

Par voie sèche cet hydrate avait été obtenu par Muller-Erbach (28) en laissant l'heptahydrate s'effleurir sur l'acide sulfurique concentré.

Pour l'hexahydrate monoclinique du *sulfate de nickel*, Chrétien et Rohmer (21) trouvent un domaine de stabilité, en présence de solution, allant de 60° à 85°.

L'hexahydrate du *sulfate de zinc* a été obtenu par Mitscherlich (29) au-dessus de 30° ou en chauffant des cristaux d'heptahydrate (1).

Lecoq de Boisbaudran (8) en amorçant la cristallisation par des germes, dans une solution sursaturée, a vu en dehors des hexahydrates que nous venons de citer, un hexahydrate monoclinique du sulfate ferreux.

Hexahydrate quadratique du sulfate de nickel. — Lorsqu'on étudie la solubilité du sulfate de nickel on s'aperçoit que le corps de fond stable entre 29° et 85° correspond à la composition $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

L'examen cristallographique montre cependant qu'on a affaire à deux variétés. La première monoclinique, stable de 60° à 85°, que nous venons de décrire en même temps que les hexahydrates avec lesquels elle est isomorphe; la deuxième, quadratique, stable entre 29° et 60°.

Mitscherlich (31) a, le premier, décrit cet hexahydrate quadratique.

Scacchi (32) a donné le rapport $a : c = 1 : 1,9119$. La structure a été étudiée par Beevers et Lipson (33), ils donnent comme paramètres :

(1) Au cours de la rédaction du présent travail, Vallet (30) a signalé qu'en faisant varier la quantité de $\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mis en œuvre, il a pu voir un point d'inflexion de la courbe poids-température correspondant à la composition de l'hexahydrate en effectuant la déshydratation à température linéairement montante.

$a = 9,61 \text{ \AA}$, $c = 18,3 \text{ \AA}$ ou $a = \frac{9,61}{\sqrt{2}} = 6,80 \text{ \AA}$, $c = 18,3 \text{ \AA}$, suivant l'orientation donnée aux axes du cristal.

Nous avons préparé ce sel par cristallisation à la température du laboratoire et fait son diagramme de poudre. Il est entièrement différent des diagrammes des hexahydrates monocliniques (fig. 3). Les distances réticulaires correspondant aux raies ont pu être calculées d'une manière satisfaisante à partir des paramètres 6,80 et 18,3 Å donnés par Beevers et Lipson.

Lecoq de Boisbaudran (8) (9) a vu les hexahydrates quadratiques instables du sulfate de magnésium, de celui de cuivre et de celui de zinc en ensemençant leur solution sursaturée par des germes de sulfate de nickel hexahydraté quadratique stable.

Pentahydrates. — Sulfate de manganèse, sulfate de cuivre.

Le sulfate pentahydraté de manganèse et celui de cuivre peuvent être obtenus sans aucune difficulté par cristallisation à la température ordinaire. Pour éviter la formation du tétrahydrate, on a amorcé la cristallisation du sulfate de manganèse par des germes de pentahydrate.

Par évaporation lente à l'air ou mieux dans un dessiccateur à acide sulfurique concentré nous avons pu « nourrir » quelques cristaux, certains ont atteint 4 à 5 cm. de long ⁽¹⁾.

Les constantes cristallographiques sont données dans le tableau IX.

La figure 4 schématise les diagrammes de poudre.

⁽¹⁾ Contrairement à ce que nous avons admis dans une première note (50), le diagramme de poudre du pentahydrate du sulfate de manganèse est nettement différent de celui du tétrahydrate. Il est probable que l'échantillon de $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ qui a servi à faire le diagramme de poudre s'est transformé en tétrahydrate soit sous l'effet du broyage, soit par échauffement. Des diagrammes faits plus tard en prenant plus de précautions ont donné le diagramme (très différent de celui du tétrahydrate) de la figure 4.

TABLEAU IX. — Constantes cristallographiques des pentahydrates (triclinaux).

	Angles par mesures cristallographiques α β γ	Paramètres déterminés par la méthode du cristal tournant a_0 b_0 c_0 (en Å)	Rapport des paramètres $a_0 : b_0 : c_0$	Rapport d'axes des cristallographes $a : b : c$
Mn	82°37' 110°5' 104°59' Marignac (34)	6,2 10,7 6,1 rotations autour de [101] [001] [100] [111]	0,58 : 1 : 0,57	0,5893 : 1 : 0,5691 Marignac (34)
Cu	82°5' 107°8' 102°41' Barker (35)	6,07 10,78 5,89 Gossner et Brückl (36)	0,56 : 1 : 0,55	0,5721 : 1 : 0,5554 Barker (35)
		6,11 10,67 5,95 Beevers et Lipson (37)	0,57 : 1 : 0,56	



Fig. 4. — Pentahydrates. Diagrammes de poudre.

SULFATE DE MAGNÉSIUM. — Wyruboff (24) a décrit ce pentahydrate ; il dit l'avoir obtenu à côté de l'hexahydrate et du tétrahydrate en ajoutant de l'acide sulfurique concentré à une solution de sulfate de magnésium. Les cristaux sont tricliniques : Rapport d'axes $a : b : c = 0,6021 : 1 : 5605$.

$$\alpha = 81^{\circ}30', \beta = 109^{\circ}0' \text{ et } \gamma = 104^{\circ}55'.$$

Cet hydrate aurait été obtenu encore en évaporant sur l'acide sulfurique un mélange de sulfate et de chlorure de magnésium.

D'autre part, Bolte (38) a mis en évidence l'existence du pentahydrate à 30° par des mesures de tension de vapeur. Cornec et North (27) n'ont pas vu de pentahydrate lorsqu'ils ont déshydraté l'heptahydrate du sulfate de magnésium.

Nos essais pour préparer ce pentahydrate sont restés infructueux. Nous n'avons pu l'obtenir ni en déshydratant l'heptahydrate à température constante, ou à température régulièrement montante, ni en maintenant pendant 15 jours à 20° , 30° et 50° et dans le vide des mélanges de tétrahydrate et d'hexahydrate de composition globale $\text{SO}^4\text{Mg} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. Dans tous ces cas, les diagrammes présentaient seulement les raies du tétrahydrate et de l'hexahydrate.

BIBLIOGRAPHIE : 1° Les pentahydrates de tous les sulfates étudiés ont été signalés ; cependant sur les courbes de solubilité ne figurent comme phases stables que $\text{SO}^4\text{Mn} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Cu} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$; Chrétien et Rohmer (13) (21) ont vu $\text{SO}^4\text{Co} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ comme phases instables.

Le *sulfate de manganèse* pentahydraté est stable entre $8^{\circ}6$ et $24^{\circ}1$ en présence de sa solution (Krepelka et Rejha) (14). Du point de vue cristallographique il a été étudié par Marignac (34). Cet auteur a signalé également un pentahydrate du *sulfate ferreux* qui se serait formé en même temps que l'heptahydrate par évaporation dans le vide d'une solution contenant de l'acide sulfurique. Ce même pentahydrate a été vu par Lecoq de Boisbaudran (8) (9) en amor-

çant la cristallisation d'une solution sursaturée au moyen d'un cristal de sulfate de cuivre pentahydraté.

Tétrahydrates. — Sulfate de magnésium, sulfate de manganèse, sulfate ferreux, sulfate de cobalt, sulfate de nickel (sulfate de zinc).

PRÉPARATIONS :

SULFATE DE MAGNÉSIUM. — Nous avons préparé le tétrahydrate par déshydratation de l'hexahydrate à 50° (palier atteint au bout de 12 heures).

Sulfate de manganèse. — La cristallisation par évaporation lente à la température du laboratoire a donné indifféremment tantôt le pentahydrate, tantôt le tétrahydrate ; à 30° c'est régulièrement le tétrahydrate qui se dépose. Par cristallisation non troublée nous avons pu obtenir des cristaux de plusieurs centimètres de côté.

La déshydratation du pentahydrate ne conduit au tétrahydrate qu'à température relativement basse, 30 à 35°, la déshydratation demande alors plusieurs jours.

SULFATE DE COBALT. — Skramowsky (82) a signalé récemment (1935) pour le sulfate de cobalt une méthode nouvelle de préparation par voie sèche. Au lieu de déshydrater l'hexa-ou l'heptahydrate pur, ce qui mènerait directement au monohydrate, Skramowsky ajoute à l'hexa- ou l'heptahydrate quelques pourcents de produit de déshydratation de l'heptahydrate. En déshydratant ce mélange à température constante l'auteur observe, sur la courbe poids-temps, un très bon palier correspondant au tétrahydrate. Nous avons reproduit l'expérience de Skramowsky. Le produit de départ a été un mélange d'heptahydrate et de monohydrate de composition globale $\text{SO}^+\text{Co } 5,65 \text{ H}^2\text{O}$. A 70° nous avons vu sur la courbe poids-temps un excellent palier de poids au bout de 80 minutes. La déshydratation de l'heptahydrate ou de l'hexahydrate du sulfate de cobalt n'a jamais conduit à ce palier, dans toutes les expériences la déshydra-

tation ne s'est ralentie qu'à l'approche de la composition du monohydrate.

SULFATE FERREUX. — La déshydratation lente de l'heptahydrate à la température du laboratoire dans un dessiccateur à acide sulfurique a conduit au tétrahydrate. Par contre la déshydratation à température régulièrement montante (5° à l'heure) de l'heptahydrate fraîchement préparé, a conduit directement au monohydrate.

La méthode indiquée par Skramowsky a également permis, dans ce cas, de préparer le tétrahydrate. A 50° le palier correspondant à la composition $\text{SO}^4\text{Fe } 4\text{H}^2\text{O}$ a été atteint au bout de trois heures. Si au lieu de prendre un mélange d'heptahydrate et de monohydrate, on prend de l'heptahydrate légèrement effleuré, on arrive à un résultat identique, tandis que la déshydratation de l'heptahydrate fraîchement préparé conduit directement au monohydrate.

SULFATE DE NICKEL. VOIE HUMIDE. — Nous avons obtenu le tétrahydrate d'après les indications verbales de Rohmer en agitant à 100°, 88 g. d'hexahydrate avec 20 cm³ d'eau. Après 3 jours on a aspiré les eaux-mères et écrasé le corps de fond sur assiette poreuse. Le produit n'était pas sec, sa composition était $\text{SO}^4\text{Ni } 5,1\text{H}^2\text{O}$. Cependant le diagramme de poudre fait immédiatement après l'isolement du sel est bien celui d'un tétrahydrate.

Après peu de temps nous avons vu le produit changer de couleur (le vert devenant nettement plus foncé); un diagramme de poudre a montré qu'il s'était formé de l'hexahydrate. Une partie du tétrahydrate s'était donc rehydratée en hexahydrate aux dépens des eaux-mères retenues par les cristaux.

VOIE SÈCHE. — La méthode de Skramowsky nous a donné sans aucune difficulté le tétrahydrate du sulfate de nickel, en partant d'un mélange d'heptahydrate et d'un produit de déshydratation de composition $\text{SO}^4\text{Ni } 2,5\text{H}^2\text{O}$. La composition globale initiale était $\text{SO}^4\text{Ni } 5,97\text{H}^2\text{O}$. Le palier corres-

TABLEAU X. — Constantes cristallographiques des tétrahydrates.

	3 par mesures cristallographiques	Paramètres déterminés par la méthode du cristal tournant a_0 b_0 c_0 (en Å)	Paramètres calculés à partir des diagr. de poudre			Rapport des paramètres des paramètres $a_0 : b_0 : c_0$	Rapport d'axes des cristallographes $a : b : c$
			a_0	b_0	c_0 (en Å)		
Mg	91°11' Wyruboff (24)	6,0 13,6 8,0 Å rotation autour de [100] [010] [001] [210]	5,89	13,6	7,73 ⁽²⁾	0,43 : 1 : 0,57	0,450 : 1 : ? Wyruboff (24)
Mn	90°53' Marignac (3)		5,97	13,8	7,87	0,43 : 1 : 0,57	0,4321 : 1 : 0,5820 Marignac (3)
Fe	91°5' Marignac (39)		5,90	13,5	7,74 ⁽²⁾	0,44 : 1 : 0,57	0,4373 : 1 : 0,5833 Marignac (39)
Co			5,82	13,3	7,60 ⁽²⁾	0,44 : 1 : 0,57	
Ni			5,80	13,2	7,65 ⁽²⁾	0,44 : 1 : 0,58	
Zn			5,86	13,4	7,75 ⁽³⁾	0,44 : 1 : 0,58	

⁽¹⁾ Voir exemples 1 et 2 pages (9 à 18).⁽²⁾ Calcul fait en supposant le cristal orthorhombique.⁽³⁾ Calcul fait d'après un diagramme publié par Vallet et Bassière (40) et en supposant le cristal orthorhombique.

pendant au tétrahydrate a été atteint au bout de 70 minutes à 82°.

La figure 5 montre les schémas des diagrammes de poudre des produits dont la préparation vient d'être indiquée. Le tableau X rassemble les données cristallographiques et celles que nous avons pu tirer, par le calcul, des diagrammes de poudre des tétrahydrates.

BIBLIOGRAPHIE : Les tétrahydrates des sulfates de magnésium, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de zinc sont connus.

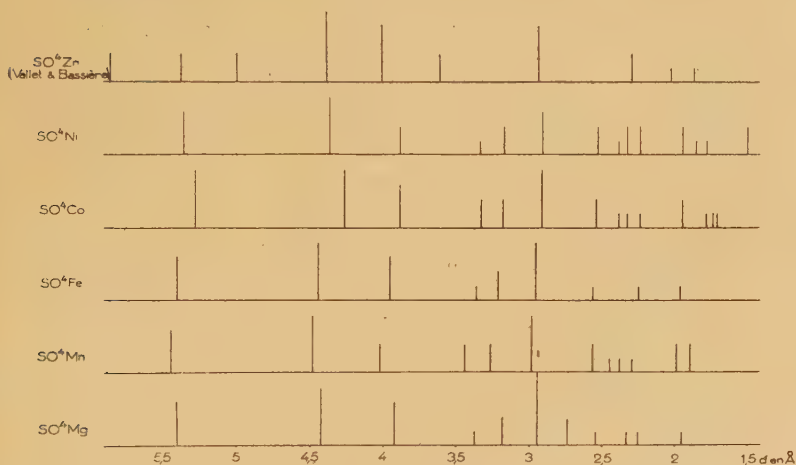


Fig. 5. — Tétrahydrates. Diagrammes de poudre.

Le *sel de magnésium*, a été décrit par Wyruboff (24) qui l'avait obtenu par évaporation entre 40 et 50° d'une solution contenant de l'acide sulfurique. Cornec et North (27) ont préparé ce même sel par déshydratation de l'hexahydrate.

Le *sel de manganèse* est celui des tétrahydrates qu'il est le plus facile d'obtenir bien cristallisé. Il se forme spontanément lorsqu'on laisse évaporer sa solution à une température comprise entre 30 et 40° (Marignac) (3). Cependant d'après la courbe de solubilité cet hydrate ne serait jamais stable (Krepeleka et Rejha) (14).

Le *sel de fer* est le seul tétrahydrate de la série à être stable en présence de sa solution, mais ceci n'a lieu que dans un domaine très petit : 56°7 à 64° (Fraenkel) (12). Marignac (39) avait obtenu des cristaux par évaporation d'une solution additionnée d'acide sulfurique. Kenrick (41) a eu ce même hydrate comme corps de fond en étudiant le système $\text{SO}^4\text{Fe} - \text{H}^2\text{SO}^4 - \text{H}^2\text{O}$. Par voie sèche il a été obtenu par efflorescence à l'air (Scharizer) (42) ou sur l'acide sulfurique concentré et par déshydratation (Hofman et Wanjukow) (43).

Les tétrahydrates des sels de cobalt et de nickel ont été vus comme phases instables par Chrétien et Rohmer (13) (21) lorsqu'ils ont fait l'étude de la solubilité dans l'eau de chacun de ces deux sulfates; Fröhde et Vortmann (44) les ont préparés par l'action de l'acide sulfurique sur une solution concentrée. La méthode employée tout récemment par Skramowsky (82) pour la préparation du sel de cobalt a déjà été décrite plus haut, c'est certainement la plus simple. Au moment de la rédaction du présent travail Vallet (30) (40) a signalé le tétrahydrate du sulfate de zinc qu'il a mis en évidence par la transformation bilogarithmique des courbes de déshydratation. Bassière (40) a fait le diagramme de poudre du produit obtenu, ce qui nous a permis de calculer les paramètres qui figurent au tableau X. Il n'existe aucune indication cristallographique sur : $\text{SO}^4\text{Co} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Zn} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$.

Hydrates intermédiaires entre le tétrahydrate et le monohydrate. — SULFATES DE MAGNÉSIUM A 2 ET A 2,5 MOLÉCULES D'EAU. — Le dihydrate a été obtenu par déshydratation du tétrahydrate à 95°. Au bout de 15 heures, la composition du produit était $\text{SO}^4\text{Mg} \cdot 2,03\text{H}^2\text{O}$. Ce sel avait été préparé précédemment au même laboratoire par Cornec et North (27). Le diagramme de poudre de ce produit est très différent de ceux des autres hydrates en particulier de celui à 2,5 molécules d'eau. Ce dernier a été préparé pour la première fois par

Cornec et North (27) en déshydratant du tétrahydrate à 86°. Le palier correspondant à la composition $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ avait été atteint au bout de 16 heures.

Il faut signaler ici deux travaux sur la déshydratation et la rehydratation parus récemment : la thèse de P. Vallet (1936) (45) et une publication de K. H. Ide (1938) (46). Ces deux auteurs ont pris comme type de déshydratation celle du sulfate de magnésium (et celle du sulfate de cuivre). Malgré qu'ils aient fait varier au possible les conditions des expériences, ils n'ont pas vu d'hydrate nouveau. L'hexahydrate et le monohydrate sont caractérisés presque toujours par un bon palier sur la courbe poids-temps, les hydrates intermédiaires ne le sont que très rarement. Ide a caractérisé l'heptahydrate, l'hexahydrate, le tétrahydrate, le monohydrate et le sulfate anhydre par des diagrammes de poudre. Pour d'autres diagrammes, correspondant à des hydrates « intermédiaires entre l'hexahydrate et le monohydrate », l'auteur n'a pas spécifié l'attribution à des hydrates de composition bien définie.

SULFATE DE MANGANÈSE A 3,5 MOLÉCULES D'EAU. — Nous avons obtenu un hydrate à $3,5\text{H}_2\text{O}$ du sulfate de manganèse, d'autre part Rencker et Dubois (81) ont signalé tout récemment un trihydrate. On doit se demander s'il ne s'agit pas d'un même hydrate.

Dans des solutions sursaturées par rapport au tétrahydrate nous avons vu apparaître spontanément à plusieurs reprises des cristaux prismatiques allongés, nettement différents de ceux du tétrahydrate et du pentahydrate. Ces cristaux ne s'effleurissaient pas à 25° dans l'air saturé de vapeur d'eau à 15°, tandis que dans les mêmes conditions le tétrahydrate et le pentahydrate s'effleurissent. L'existence d'un nouvel hydrate est donc certaine. En abandonnant à l'air des cristaux de ce nouvel hydrate en présence de leur eau-mère (toujours à la température de 40°) on a vu le tétrahydrate

apparaître, augmenter aux dépens du nouvel hydrate, qui disparaissait assez rapidement ; plus tard le monohydrate, forme stable à cette température, se formait lentement et le tétrahydrate disparaissait à son tour. Plusieurs lots de cristaux du nouvel hydrate ont été séchés avec soin, les analyses s'accordent très sensiblement avec la formule $\text{SO}^4\text{Mn } 3,5\text{H}^2\text{O}$. Le diagramme de poudre ressemble à celui de $\text{SO}^4\text{Mn } 4\text{H}^2\text{O}$ mais il en diffère nettement par l'intensité relative des raies. On pourrait penser qu'il y a eu au cours du broyage, transformation de l'hydrate à $3,5 \text{ H}^2\text{O}$ en un mélange de tétrahydrate et de monohydrate, mais ceci paraît bien peu probable car les raies, même les plus intenses du monohydrate, ne sont pas visibles. D'autre part il importe de remarquer que le diagramme n'a rien de commun avec celui du trihydrate du sulfate cuivrique ; ceci prouve que s'il s'agissait d'un trihydrate, il serait d'une autre série que $\text{SO}^4\text{Cu } 3\text{H}^2\text{O}$, ce qui paraît bien peu probable.

Comme Rencker et Dubois n'ont pas identifié leur produit par un diagramme de poudre il est impossible de savoir, s'il y a un ou deux hydrates nouveaux.

SULFATE DE CUIVRE TRIHYDRATÉ. — Cet hydrate est bien connu, il se forme facilement lors de la déshydratation du pentahydrate du sulfate de cuivre (voir Cornec et Spack (23), Kohlschütter et Nitschmann (47), Vallet (45)). Pour l'étudier au point de vue cristallographique il faut le faire cristalliser en milieu sulfurique (Bell et Taber) (48). Scacchi (49) qui l'avait obtenu par cette méthode donne $a : b : c = 0,4321 : 1 : 0,5523$, les cristaux sont monocliniques ($\beta = 96^\circ 25'$).

Nous n'avons pas pu obtenir de cristaux assez gros pour appliquer la méthode du cristal tournant. Nous nous sommes contenté de faire le diagramme de poudre d'un échantillon obtenu par déshydratation du pentahydrate à 54° pendant 10 heures dans un courant d'air saturé de vapeur d'eau à 18° .

Le diagramme de poudre n'a rien de commun avec aucun

autre diagramme de sulfate hydraté de la série magnésienne.

Nous donnons dans la figure 6 les diagrammes de poudre des hydrates intermédiaires entre le tétrahydrate et le monohydrate; aucun de ces hydrates ne forme série; il n'y a, pour chaque degré d'hydratation qu'un seul exemple.

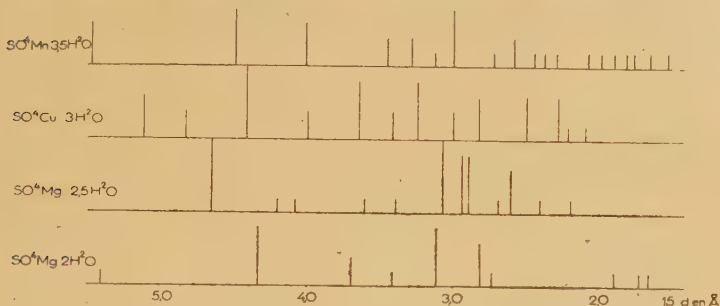


Fig. 6. — Hydrates intermédiaires entre le tétrahydrate et le monohydrate.

Monohydrates. — Préparation. — Les monohydrates des sulfates de la série magnésienne sont extrêmement stables. En présence de solution, leur domaine de stabilité s'étend de 50° environ à la température d'ébullition de cette solution. Il faut chauffer au-dessus de 150° pour chasser la dernière molécule d'eau lorsqu'on opère par voie sèche.

Que le monohydrate soit préparé en milieu liquide ou par voie sèche les produits obtenus sont microcristallins.

Nous avons fait les essais suivants pour obtenir un monohydrate en cristaux assez grands pour être examinés par la méthode du cristal tournant.

1° Cristallisation par évaporation très lente à 95° d'une solution de sulfate. Un gros tube plongé dans un thermostat, a été bouché de façon qu'il subsistât encore au bout de trois mois une vingtaine de centimètres cubes sur 75 cm³. Nous avons ainsi pu obtenir des cristaux plus grands que par évaporation plus rapide, mais leurs dimensions ne dépassaient pas 0,1 mm.

2° Addition progressive d'acide sulfurique à une solution concentrée de sulfate ou bien diffusion d'acide sulfurique concentré dans une solution saturée de sulfate. Dans les deux cas les résultats n'ont pas été satisfaisants.

3° Refroidissement lent d'une solution de sulfate dans l'acide sulfurique; les cristaux obtenus n'avaient pas non plus les dimensions requises par la méthode du cristal tournant.

Aucun des essais n'ayant abouti à des cristaux suffisamment grands, il ne nous restait qu'une possibilité : utiliser la kiesérite ($\text{SO}^*\text{Mg H}^2\text{O}$), seul monohydrate naturel bien cristallisé et étudié au point de vue cristallographique.

Les cristaux bien développés sont rares. Habituellement on trouve la kiesérite à l'état de masses grises, plâtreuses. Tschermak (51) en 1871 et Bücking (52) en 1895 ont étudié les cristaux relativement bien formés, provenant respectivement de résidus de dissolution de sel gemme et de carnallite du bassin de Stassfurt.

Il se trouve que Bücking avait travaillé à Strasbourg. C'est à cette circonstance que nous devons d'avoir pu disposer d'échantillons suffisamment bien développés pour les étudier par la méthode du cristal tournant.

Le monohydrate du *sulfate de magnésium* pulvérulent a été obtenu :

1° Par déshydratation du tétrahydrate à 110° (monohydrate après 70 heures).

2° Par déshydratation de l'heptahydrate à température croissant linéairement en fonction du temps. Pour une vitesse de chauffe de 15° à l'heure, le palier du monohydrate a été atteint au bout de 7 heures.

SULFATE DE MANGANÈSE. — Un des points de départ de ce travail a été l'étude du sulfate de manganèse dans ses solutions et à l'état solide (50). Dans ce but nous avons préparé le monohydrate de ce sulfate de manières très différentes.

PRÉPARATIONS A CHAUD. — 1° Par évaporation d'une solu-

tion bouillante ; 2° Par déshydratation du tétrahydrate à 40° (le palier correspondant au monohydrate a été atteint au bout de 70 heures).

PRÉPARATIONS A FROID. — 3° Par déshydratation, sur l'anhydride phosphorique, du pentahydrate ; 4° du tétrahydrate ; 5° par rehydratation à l'air humide du sulfate de manganèse anhydre.

SULFATE FERREUX. — La déshydratation de l'heptahydrate a été faite dans un courant de gaz carbonique avec une vitesse de chauffe de 5° par heure (le palier du monohydrate a été atteint au bout de 14 heures).

SULFATES DE COBALT ET DE NICKEL :

PRÉPARATIONS A CHAUD. — 1° Lorsque l'on chauffe le sulfate de cobalt, ou le sulfate de nickel hydraté, à température constante ou à température croissant linéairement avec le temps, la déshydratation se ralentit à mesure que l'on s'approche de la composition correspondant au monohydrate que l'on atteint presque asymptotiquement. Le produit obtenu est mauve clair pour le cobalt et vert clair pour le nickel.

2° Nous avons préparé d'autre part ces monohydrates en évaporant très lentement des solutions aqueuses à 95°. On obtient une masse cristalline, mais les dimensions des cristaux ne dépassent pas 0,1 mm. Le produit est violet pour le cobalt et vert clair pour le nickel.

PRÉPARATIONS A FROID. — Nous nous sommes demandé si la déshydratation à froid n'aboutirait pas plus franchement au monohydrate. En effet, si l'on suppose que la lenteur de la déshydratation à chaud était due à une fusion partielle, on pouvait espérer obtenir une courbe de déshydratation plus nette en opérant à froid, dans le vide et en présence d'anhydride phosphorique. Nous n'avons pas pu constater d'amélioration notable, il a fallu plusieurs mois pour atteindre la composition du monohydrate. Le produit ainsi

obtenu était bleu foncé pour le cobalt et vert olive pour le nickel.

SULFATE DE CUIVRE. — Le monohydrate du sulfate de cuivre est caractérisé par un très bon palier à la déshydratation à température constante. Nous l'avons obtenu après 1 heure, à 100°.

SULFATE DE ZINC. — Le monohydrate a été préparé par déshydratation à température croissant linéairement en fonction du temps. Le palier s'est établi après 8 heures à 72° pour une vitesse de chauffe de 5° à l'heure.

Par déshydratation de l'heptahydrate à froid en présence d'anhydride phosphorique, il faut 3 jours pour atteindre le monohydrate.

DIAGRAMMES DE POUDRE. — On a fait les diagrammes de

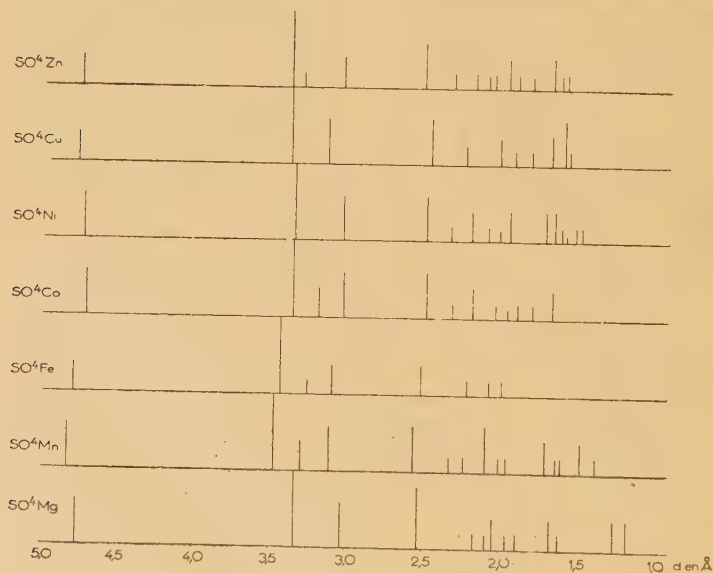


Fig. 7. — Monohydrates. Diagrammes de poudre.

poudre des différents échantillons de monohydrates (fig. 7).

Pour les produits préparés à *chaud*, les diagrammes de

poudre ont été très satisfaisants. Les raies étaient fines et les intensités très faciles à évaluer. Les diagrammes de produits obtenus par déshydratation à la *température du laboratoire* sont beaucoup moins nets. Les raies sont estompées et celles qui sont faibles disparaissent dans le noircissement continu.

Ce phénomène est spécialement prononcé pour le sulfate de cobalt et le sulfate de nickel préparés à la température du laboratoire. Dans ces deux cas nous n'avons observé qu'un noircissement continu du film. Il n'y avait plus trace de raies ou de halo. Nous pouvons donc regarder ces sulfates comme entièrement amorphes.

Après recuit des échantillons qui n'avaient pas donné de diagramme, nous avons vu les raies apparaître et se préciser à mesure que le recuit était prolongé, ou que la température de recuit était élevée. Il a fallu recuire le sulfate de nickel plus longtemps que le sulfate de cobalt.

C'est ainsi que pour le sulfate de cobalt nous avons vu apparaître les premières raies après 12 heures à 110°. Le diagramme est devenu comparable à celui du produit obtenu à chaud après 18 heures à 150°.

Pour le sulfate de nickel un recuit de 48 heures à 110° a été nécessaire pour que l'on voie apparaître les premières raies et, pour avoir un diagramme comparable à celui du produit obtenu par déshydratation à chaud, il a fallu recuire pendant 48 heures à 150°. Nous nous sommes assuré que pendant toutes ces opérations le poids des sulfates n'avait pas varié.

Deux explications peuvent être données de ce phénomène : ou bien les grains cristallins obtenus par déshydratation à basse température comportent un petit nombre de mailles élémentaires. On sait en effet que la largeur des raies des diagrammes de poudre dépend de la grosseur des grains, les raies devenant de plus en plus larges et estompées à mesure que les dimensions s'approchent de la longueur

TABLEAU XI
Constantes cristallographiques des monohydrates.

	3 par mesures cristallographiques	Paramètres déterminés par la méthode du cristal tournant a_0 b_0 c_0 (en Å)	Paramètres calculés à partir du diagramme de poudre a_0 b_0 c_0 (en Å)	Rapport des paramètres $a_0 : b_0 : c_0$	Rapport d'axes des cristallographes $a : b : c$
Mg	83°53' Bücking (52)	6,7 7,5 13,4 rotations autour de [100] [010] [101] [101]	6,81 7,71 13,3	0,88 : 1 : 1,73	0,9147 : 1 : 1,7445 Tschermak (51) 0,9046 : 1 : 1,7739 Bücking (52)
Mn			6,74 8,10 13,3	0,83 : 1 : 1,64	
Fe			6,71 8,03 13,0	0,84 : 1 : 1,62	
Co			6,60 7,87 12,8	0,84 : 1 : 1,63	
Ni			6,57 7,80 13,0	0,84 : 1 : 1,67	
Cu			6,80 7,90 12,6	0,86 : 1 : 1,59	0,9544 : 1 : 1,8999 Krenner (53)
Zn			6,64 7,80 13,2	0,85 : 1 : 1,69	
Tous les calculs ont été faits en supposant les cristaux orthorhombiques.					

d'onde des rayons X. Il faudrait supposer alors que le noircissement continu du film corresponde à l'empiètement des noircissements des différentes raies devenues très larges.

Ou bien on peut supposer que la déshydratation a détruit les mailles de l'hydrate supérieur alors que la température était trop basse pour que les produits de cette destruction puissent se regrouper d'une manière ordonnée ; les produits seraient amorphes.

Le tableau XI rassemble toutes les données cristallographiques sur les monohydrates.

BIBLIOGRAPHIE : L'étude de la solubilité dans l'eau des sulfates de la série magnésienne montre qu'aux températures comprises entre 50° environ et la température d'ébullition, le corps de fond stable en présence de solution est le monohydrate. La solubilité des monohydrates est fonction décroissante de la température. On trouve également les monohydrates comme corps de fond dans des systèmes tels que sulfate - acide sulfurique - eau, sulfate - alcool - eau.

D'autre part l'étude des courbes de déshydratation montre que le monohydrate s'obtient pour tous les sulfates étudiés. La déshydratation qui mène au monohydrate est rarement très rapide, très souvent (SO^4Ni , SO^4Co) la perte de l'eau se fait de plus en plus lente à mesure que l'on s'approche de la composition du monohydrate.

Faisons remarquer que les monohydrates des sulfates sont plus stables que les dithionates anhydres ; dans plusieurs cas, Schreiber (16) les a obtenus comme terme final de la déshydratation des dithionates de la série magnésienne, la perte de SO^2 précédait donc le départ de la dernière molécule d'eau.

En dehors de la kiesérite on a signalé un seul monohydrate naturel, la ferropallidite (ou szomolnokite), sulfate de fer naturel. La seule détermination du rapport d'axes de Krenner (53) ne concorde que médiocrement avec nos résultats.

Sulfates anhydres. — Préparations :

Sulfate de magnésium, de manganèse, de cuivre, de zinc. — Ces sulfates ont été obtenus par la méthode de préparation classique sur laquelle sont basées certaines méthodes de dosage gravimétrique : déshydratation des monohydrates à 250° jusqu'à poids constant.

Sulfate ferreux. — Nous avons constaté que le sulfate ferreux s'altérerait dès 300° lorsqu'on déshydratait le monohydrate, même en opérant dans un courant de gaz carbonique. C'est pourquoi nous avons opéré à température aussi basse que possible, 150°, dans le vide et en présence d'anhydride phosphorique. Mais même à cette température, à laquelle il a fallu plus de 3 mois pour obtenir le sel anhydre, le produit était légèrement altéré, il était noirâtre à éclat métallique.

SULFATE DE COBALT. — Nous avons préparé deux échantillons de sulfate de cobalt :

l'un par déshydratation du monohydrate à température aussi basse que possible, 300° dans le vide en présence d'anhydride phosphorique,

l'autre par déshydratation du monohydrate à 600°. Nous avons disposé en outre de quelques produits ayant servi à Feldmann (54) pour des mesures magnétiques et qu'il avait préparés par la méthode d'Etard (cristallisation dans l'acide sulfurique concentré) (55).

SULFATE DE NICKEL. — Le sel anhydre a été préparé par cuisson à 300° pendant 4 jours, dans le vide, en présence d'anhydride phosphorique (La déshydratation à la pression ordinaire à la même température demande trois fois plus de temps). Le tableau XII indique les résultats que nous avons tirés de l'étude des diagrammes de poudre représentés de la façon habituelle dans la figure 8.

Nous nous sommes demandé s'il existait pour les sulfates de nickel une forme stable à haute température analogue à celle du sulfate de cobalt (voir plus bas). Dans ce but nous

avons chauffé le sulfate de nickel à 800° en tube de quartz scellé, et pour empêcher une transformation ultérieure nous avons étonné le produit en plongeant le tube dans l'eau à sa sortie du four.

La même expérience a été faite pour le sulfate de manganèse. Dans les deux cas les diagrammes de poudre n'ont différé en rien de ceux des produits obtenus à 300°.

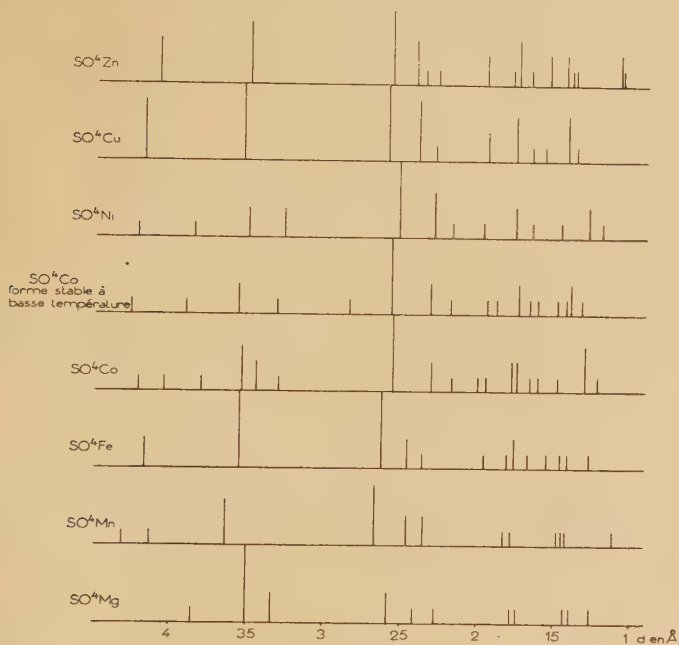
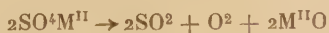


Fig. 8. — Sulfates anhydres. Diagrammes de poudre.

BIBLIOGRAPHIE : Les courbes de déshydratation de tous les sulfates hydratés de la série magnésienne montrent un très bon palier pour le sel anhydre. Tous les sulfates étudiés, à l'exception de celui de fer, sont très stables. La température de décomposition commençante :



est de beaucoup supérieure à la température de déshydratation totale (voir thèse Marchal) (58).

TABLEAU XII
Constantes cristallographiques des sulfates anhydres.

	Paramètres déterminés par la méthode du cristal tournant $a_0 \quad b_0 \quad c_0$ (en Å)	Paramètres calculés à partir du diagramme de poudre $a_0 \quad b_0 \quad c_0$ (en Å)	Rapport des paramètres $a_0 : b_0 : c_0$	Rapport d'axes des cristallographes $a : b : c$
Mg		4,82 6,72 8,35	0,72 : 1 : 1,24	
Mn		4,86 6,81 8,58	0,71 : 1 : 1,26	
Fe		4,82 6,81 8,67	0,71 : 1 : 1,27	
Co.	4,65 6,66 8,46 ⁽¹⁾ Hocart (56)	4,65 6,66 8,46	0,69 : 1 : 1,27	
Ni.		4,62 6,51 8,49	0,71 : 1 : 1,30	
Cu		4,88 6,66 8,32	0,73 : 1 : 1,25	0,71 : 1 : 1,26 ⁽²⁾
Zn	4,76 6,73 8,58 ⁽³⁾ Schiff (57)	4,71 6,73 8,51	0,70 : 1 : 1,26	Scacchi (49)

⁽¹⁾ Forme de haute température.

⁽²⁾ Le rapport indiqué par Scacchi est en réalité 0,7908 1 : 0,5650, celui qui figure au tableau résulte du calcul correspondant au changement d'axes : a Scacchi $\rightarrow b$; b Scacchi $\rightarrow c$; c Scacchi $\rightarrow a$.

⁽³⁾ En réalité K. Schiff indique les paramètres $a = 8,58$, $b = 6,73$, $c = 4,76$, ce qui correspond au changement d'axes : a Schiff $\rightarrow c$; b Schiff $\rightarrow b$; c Schiff $\rightarrow a$.

SULFATE DE COBALT. — Plusieurs états magnétiques ont été signalés ; à certains correspondent des états cristallins différents.

1° *Sulfate de cobalt à 25 magnétons* (forme de basse température).

Il a été signalé par Chatillon (59) qui l'a préparé par calcination des hydrates du sulfate de cobalt vers 400°. M. Hocart (56) en a fait le diagramme de poudre. Feldmann (54) a préparé cette même variété pendant que le présent travail était en cours, il a confirmé son moment

magnétique, il a pu démontrer d'autre part qu'elle était stable au-dessous de 350°.

2° *Sulfate de cobalt à 25 magnétons 2/3.*

Cette variété a été préparée par Chatillon (59) et par Mlle Serres (60) en évaporant une solution de sulfate de cobalt dans l'acide sulfurique concentré (méthode d'Etard) (55). Ils ont obtenu des « prismes hexagonaux ». Les essais de Feldmann pour retrouver cette forme ont été infructueux, on n'a donc pu l'étudier aux rayons X.

3° *Sulfate de cobalt à 26 magnétons* (forme de haute température).

Il a été préparé par Chatillon, par Mlle Serres et par Feldmann, par déshydratation à plus de 350° des hydrates, ou par calcination à cette température des variétés de basse température. Par dissolution dans le sulfate d'ammonium fondu et sublimation de ce dernier (méthode de Klobb) (83) ⁽¹⁾ on obtient le sel anhydre en beaux cristaux octaédriques rouge rubis. Feldmann en répétant la préparation d'Etard a eu, contrairement à Chatillon et à Mlle Serres, ce produit à 26 magnétons. Quoique non stable aux températures inférieures à 350°, il subsiste jusqu'à la température ordinaire, surtout si le refroidissement a été rapide. Feldmann a pu montrer que la vitesse de transformation ne devenait notable qu'au-dessus de 100°. C'est cette variété qui a permis à M. Hocart (56) de faire les diagrammes de cristal tournant; le diagramme de poudre diffère de celui du produit préparé en dessous de 350°.

Les deux variétés du sulfate de cobalt ont été mises en évidence par une expérience particulièrement démonstrative.

Nous avons fait le diagramme d'un produit à 26 magnétons préparé par Feldmann, puis recuit pendant 14 heures à

(¹) Cette méthode ainsi que celle d'Etard est une méthode générale de préparation des sulfates anhydres bien cristallisés. Des mesures de densité ont montré que les cristaux obtenus devaient contenir des inclusions (61).

110° le capillaire chargé, qui avait servi à cette pose, et fait un second diagramme.

Les deux diagrammes sont différents, ce qui montre que la transformation s'est faite par recuit. Le second diagramme est plus pauvre en raies que le premier, mais toutes ses raies coïncident avec celles du premier. Il est donc logique de faire l'hypothèse que les dimensions de la maille n'ont pratiquement pas varié, que seul le mode a changé (56).

Un seul sulfate anhydre, le sulfate de cuivre naturel ou hydrocyanite a été étudié cristallographiquement par Scacchi (49) en 1870.

L'accord est très bon entre le rapport d'axes qu'il donne et celui que nous calculons à partir des paramètres.

Groth (62) a fait remarquer l'analogie du rapport $a : b$ signalé par Scacchi (0,7968 : 1) avec celui signalé pour le sulfate de strontium (0,7790 : 1), le sulfate de baryum (0,8152 : 1) et le sulfate de plomb (0,7852 : 1). La comparaison des paramètres met en évidence la même analogie; on a par exemple :

SO^+Mg	.	.	.	8,35	4,82	6,72 A
SO^+Sr	.	.	.	8,36	5,36	6,84 A (63)
SO^+Pb	.	.	.	8,45	5,38	6,93 A (64)

Il serait intéressant de voir s'il existe une relation d'isomorphisme entre les sulfates anhydres de la série magnésienne et ceux de la série du baryum. Nous nous proposons d'étudier ce problème par les rayons X.

TROISIÈME PARTIE

VOLUMES MOLÉCULAIRES

Les résultats rassemblés dans les chapitres qui précèdent, permettent de calculer les volumes des mailles des différents sulfates et de leurs hydrates.

La maille cristalline telle que nous l'avons déterminée renferme un nombre entier n de molécules qui varie d'une espèce cristalline à l'autre et qui, dans le cas particulier des sulfates étudiés, varie d'une série d'hydrates à une autre.

Mais on peut raisonnablement admettre qu'il est le même dans les divers termes d'une série isomorphe. Nous avons donc pu nous contenter de déterminer n pour un terme de chaque série. Cette hypothèse s'est trouvée justifiée après coup par la cohérence des résultats.

Le volume moléculaire V d'un corps pur se calcule habituellement à partir de la densité déterminée par une des méthodes classiques : méthode du flacon (ou du pycnomètre) et méthode de sédimentation ⁽¹⁾.

On a entre le volume moléculaire et le volume de la maille v la relation :

$$V(\text{cm}^3) = \frac{6,06 \, v \, (A^3)}{10 \, n};$$

v volume de la maille, 6,06. 10²³ nombre d'Avogadro.

Inversement, connaissant n on peut calculer le volume moléculaire à partir des dimensions de la maille cristalline.

(¹) Mesure de la densité d'une substance par immersion dans un liquide dont on fait varier la densité jusqu'à ce qu'elle soit égale à celle de la substance, qui alors flotte « entre deux eaux ».

Si toutes les mesures étaient parfaites, l'équation précédente donnerait pour n un nombre entier. Par suite de l'imperfection des mesures on a souvent un nombre non entier. On adopte dans ce cas pour n , l'entier le plus voisin du nombre expérimental. Au moyen de cette valeur on peut calculer, à partir du volume de la maille, un volume moléculaire corrigé. Dans chaque cas on comparera le volume moléculaire calculé à partir de la densité (volume moléculaire d) au volume de la maille divisé par n (volume moléculaire X) et on discutera la valeur relative de ces nombres.

D'ailleurs les imperfections peuvent devenir telles qu'il y ait ambiguïté sur la valeur de n , d'où complication dans la discussion (voir p. 63).

Nous examinerons successivement les heptahydrates, hexahydrates, etc..., des sulfates de la série magnésienne dont nous avons déterminé les mailles (dimensions données dans les chapitres précédents). Comme volume moléculaire d nous prendrons les volumes calculés à partir des densités figurant dans les tables de Landolt-Börnstein, en particulier ceux de Moles et Crespi (65), auteurs qui ont fait récemment (1927), une étude systématique de la question.

Il y a lieu de remarquer, au sujet de l'étude méthodique déjà ancienne (1880) de Thorpe et Watts (66), que ces auteurs ont fréquemment préparé leurs produits par déshydratation sans précautions spéciales, par précipitation par l'acide sulfurique, par action de l'alcool absolu. Il est probable qu'ils n'ont souvent eu entre les mains que des mélanges d'hydrates. Ils donnent par exemple des nombres pour les dihydrates des sulfates de fer, de cuivre, de zinc; pour les trihydrates des sulfates de cobalt, de zinc. L'existence de tous ces hydrates est bien improbable; la notion de volume moléculaire perd son sens.

Au contraire Moles et Crespi ont renoncé à préparer des hydrates d'existence incertaine. Ils ont obtenu leurs produits soit par cristallisation en solution aqueuse, soit par déshy-

dratation à chaud en s'attachant à réaliser la constance de poids.

Finalement nous comparerons nos conclusions à celles de Moles et Crespi (65), de Thorpe et Watts (66), de Kopp (67), et nous verrons dans quelle mesure elles peuvent s'accorder avec les vues théoriques de Biltz (68) et avec celles de Balandin (69).

Heptahydrates. — Les valeurs de n obtenues pour les *heptahydrates orthorhombiques* (Mg, 4,3 ; Ni, 3,9 ; Zn, 3,9) montrent que les mailles renferment 4 molécules. Celles des *heptahydrates monocliniques* contiennent 16 molécules (Fe, 16,0 ; Co, 16,3).

Remarque. — On peut s'étonner de trouver un nombre aussi élevé de molécules dans la maille élémentaire d'un sel monoclinique. Plus loin nous trouvons pour d'autres sels monocliniques 8 ou 4 molécules par maille, et 2 molécules par maille pour un sel triclinique. Certains de ces résultats se trouvent confirmés par d'autres auteurs (1) (34) (35). Cependant on peut se demander si nous atteignons réellement la maille élémentaire. Au point de vue volume moléculaire, qui nous occupe ici, la distinction n'est pas essentielle : en effet une maille multiple de la maille élémentaire renferme, comme cette dernière, un nombre entier de molécules. De plus, comme dans une série isomorphe, les paramètres ont été déterminés à partir des éléments cristallographiques d'un seul terme, les différentes mailles ainsi calculées sont toutes un même multiple de la maille élémentaire si tant est qu'elles ne soient pas les mailles élémentaires vraies.

Dans un cas comme dans l'autre on peut calculer sans ambiguïté les volumes moléculaires X .

Ces volumes sont tantôt plus grands, tantôt plus petits que les volumes moléculaires d . Il n'apparaît donc pas d'erreur systématique pour l'une ou pour l'autre méthode.

TABLEAU XIV

Volumes moléculaires des heptahydrates (en cm³).

	Orthorhombiques			Monocliniques	
	Mg	Ni	Zn	Fe	Co
Vol. mol. <i>d</i>	146,9 Thorpe et Watts (66)	144,6 Moles et Crespi (65)	145,4 Andreas (71)	146,4 Retgers (70)	146,6 Thorpe et Watts (66)
	Retgers (70)	145,6 Moles et Crespi (65)	147,0 Moles et Crespi (65)	146,7 Moles et Crespi (65)	145,4 Moles et Crespi (65)
	Andreas (1) (71)				
	148,4 Westenbrink (1)	142,8	144,0	146,3 Westenbrink (1)	148,2 Westenbrink (1)
Vol. mol. X	4,3	3,9	3,9	16,0	16,3
<i>n</i> expérimental.					
Ecart 0/0 entre vol. mol. <i>d</i> et vol. mol. X	1,0	min. 1,3 max. 1,9	min. 1,8 max. 2,0	0,3	min. 1,1 max. 2,2
Moyenne. . .	147,6	144,4	145,8	146,5	146,7

(1) Andreas a repris les mesures de Retgers faites par la méthode dite de sédimentation (p. 54). Il a d'autre part vérifié ces résultats par une méthode qui, pour éviter les erreurs dues aux inclusions liquides, utilise les eaux-mères comme liquide pycnométrique.

Les différences atteignent 2 o/o dans le cas le plus défavorable (zinc). Or, les déterminations de Moles et Crespi par exemple donnent les volumes moléculaires à une unité près (deux mesures pour le sulfate de nickel donnent 144,6 et 145,6). Les volumes moléculaires X sont connus à deux unités près dans le cas des heptahydrates. Nous adopterons donc, pour les volumes moléculaires, les valeurs moyennes entre les volumes moléculaires X et les volumes moléculaires *d*. Dans ces conditions les volumes moléculaires des heptahydrates classés par ordre de grandeur croissante sont :

Ni	Zn	Fe	Co	Mg
144,4	145,8	146,5	146,7	147,6

(voir tableau XIV).

Hexahydrates. — Pour les *hexahydrates monocliniques* les valeurs de *n* sont toutes inférieures à 8, mais elles montrent sans ambiguïté que les mailles contiennent 8 molécules. Les différences volume moléculaire *d* — volume moléculaire X sont particulièrement grandes, elles s'échelonnent entre 1,5 o/o et 4 o/o (voir tableau XV).

Cet accord bien médiocre ne doit pas surprendre. D'une part comme nous l'avons dit page 28 la grandeur exceptionnelle de l'un des paramètres ne permet pas de le calculer avec précision. Ceci entraîne sur le volume moléculaire X une incertitude d'environ $\pm 3 \text{ cm}^3$.

D'autre part les cristaux des hexahydrates monocliniques sont beaucoup moins beaux que ceux des heptahydrates; en particulier leur transparence laisse toujours à désirer. On doit penser à la présence d'inclusions, en quantités variables. Effectivement les valeurs des densités que l'on peut relever dans les tables, présentent des divergences portant même sur la seconde décimale; par exemple pour le nickel : 2,042 (Topsøe) (74), 2,031 (Thorpe et Watts) (66). Dans ces conditions nous avons encore pris la moyenne des volumes moléculaires *d* et X. En raison de l'influence des inclusions,

TABLEAU XV

Volumes moléculaires des hexahydrates monoclinaux (en cm³).

	Mg	Co	Ni	Zn
Vol. mol. d. . . .	130,4 Playfair (72)	129,6 Clark, Quick... (73)	128,7 Topsøe (74)	131,0 Playfair (72)
	131,7 Thorpe et Watts (66)	130,3 Thorpe et Watts (66)	129,4 Thorpe et Watts (66)	130,0 Thorpe et Watts (66)
Vol. mol. X . . .	128	125	125	126
n expérimental . .	7,8	7,7	7,8	7,8
Ecart 0/0 entre vol. mol. d et vol. mol. X	min. 1,5 max. 3	min. 2,7 max. 4	min. 3,6 max. 4,2	min. 4 max. 5
Moyenne	130	128	127	129

nous estimons que les volumes inscrits au tableau ci-dessus sont encore trop grands, qu'ils ne représentent que des limites supérieures des véritables volumes moléculaires. L'ordre des volumes moléculaires est Ni, Co, Zn, Mg si on les classe par ordre de grandeur croissante.

Le véritable volume moléculaire est celui qui résulte de l'étude aux rayons X; il est indépendant des lacunes de cristallisation et de toutes les autres imperfections de la substance cristallisée soumise à l'expérience. Malheureusement la détermination des volumes moléculaires X est, ici, particulièrement peu précise, et c'est pourquoi nous avons adopté la moyenne entre volume moléculaire d et volume moléculaire X.

En revanche le cas de l'*hexahydrate quadratique* du sulfate de nickel est particulièrement clair. Les cristaux sont très bien formés. La symétrie est plus élevée, d'où une détermination bien plus précise des paramètres. Les deux méthodes sont en accord pour fixer le volume moléculaire à 128 cm^3 (c'est-à-dire pratiquement le même que la forme monoclinique), la maille renferme 4 molécules en prenant les paramètres $6,80$; $6,80$; $18,3 \text{ \AA}$. En prenant $9,6$; $9,6$; $18,3 \text{ \AA}$ (voir page 31) la maille aurait un volume double et renfermerait 8 molécules.

VOLUME APPARENT DE L'EAU. — On parle fréquemment de volume moléculaire de l'eau dans les hydrates. Il importe de remarquer qu'il ne s'agit pas d'un volume mesurable, mais simplement d'une différence. Par exemple pour le sulfate de cobalt nous avons adopté pour le volume moléculaire de l'heptahydrate 128 cm^3 , on dira que la différence $146,7 \text{ cm}^3 - 128 \text{ cm}^3 = 18,7 \text{ cm}^3$ représente le volume moléculaire apparent de l'eau correspondant au départ d'une première molécule d'eau de l'heptahydrate (Le volume moléculaire de l'eau liquide à 20° est $18,05 \text{ cm}^3$, celui de la glace à 0° est $19,64 \text{ cm}^3$).

Pentahydrates. — Il n'y a à examiner que le sulfate de cuivre et celui de manganèse.

Les densités du sulfate de cuivre offrent, si l'on met à part les déterminations très anciennes, une belle constance quelle que soit la méthode employée : 2,286 Retgers (70) (méthode de sédimentation) ; 2,282 Thorpe et Watts (66) puis Moles et Crespi (65) (pycnomètre). D'où le volume moléculaire d 109,2 à 109,4 cm³. La maille contient 2 molécules ; le volume moléculaire X est 109 cm³.

Pour le sulfate de manganèse l'accord est moins bon. Le volume moléculaire X, 113 cm³, diffère peu de celui du sulfate de cuivre. Les valeurs données dans les tables pour la densité conduisent à des volumes moléculaires d qui s'échelonnent entre 114,6 et 117,8 cm³. Il nous paraît clair que certains auteurs au moins avaient entre les mains des cristaux renfermant des proportions non négligeables d'inclusions.

Rappelons que nous n'avons pas pu obtenir le pentahydrate du sulfate de magnésium ; Wyruboff dit l'avoir obtenu « en petite quantité à côté de l'hexahydrate » et indique même un rapport d'axes. La densité qu'il donne conduit à un volume moléculaire de 122,5 cm³, elle est certainement erronée.

Volume de l'eau. — Les nombreuses lacunes dans les séries des sulfates à 6H²O et à 5H²O rendent impossible le calcul direct du volume de l'eau correspondant à ce passage.

Tétrahydrates. — Les quelques valeurs de densités que l'on trouve dans les mémoires sont peu concordantes, elles conduisent pour SO⁴Fe 4H²O à des volumes moléculaires compris entre 96,2 (Thorpe et Watts) (66) et 97,9 (Moles et Crespi) (65) et entre 95,9 (Thorpe et Watts) (66) et 97,5 (Vortmann) (75) pour SO⁴Co 4H²O. Les mailles renferment 4 molécules.

Dans un cas comme dans l'autre les volumes moléculaires d , assez incertains, sont franchement supérieurs aux

volumes moléculaires X ($\text{SO}^4\text{Fe } 4\text{H}^2\text{O}$, 93 cm^3 ; $\text{SO}^4\text{Co } 4\text{H}^2\text{O}$, 89 cm^3). Dans le cas du manganèse le volume moléculaire α ($101,3$ à $98,7 \text{ cm}^3$) se rapproche nettement du volume moléculaire X (98 cm^3).

Cela provient certainement de la texture des produits : pour le sel de fer et celui de cobalt, il s'agit de poudres très fines obtenues par déshydratation, pour le sel de manganèse, les densités se rapportent au contraire à des cristaux obtenus par voie humide.

Dans le cas de poudres obtenues par déshydratation, on doit donner la préférence au volume moléculaire résultant de l'étude aux rayons X. Pour $\text{SO}^4\text{Mg } 4\text{H}^2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Ni } 4\text{H}^2\text{O}$ nous n'avons pas trouvé de densités dans les tables. En raison de l'analogie des diagrammes de poudres de tous les tétrahydrates on peut admettre que les mailles renferment toutes 4 molécules (voir p. 54). Les volumes moléculaires X sont 94 cm^3 pour le sel de magnésium et 89 cm^3 pour celui de nickel.

L'influence de l'ion métal se fait sentir sur les volumes moléculaires, comme pour les hepta- et les hexahydrates.

	Ni	Co	Zn	Fe	Mg	Mn
Vol. mol. X	89	89	92	93	94	98 cm^3

Le volume moléculaire apparent de l'eau pour le passage de $\text{SO}^4\text{Mn } 5\text{H}^2\text{O}$ à $\text{SO}^4\text{Mn } 4\text{H}^2\text{O}$ est de 15 cm^3 .

Monohydrates. — Les monohydrates existent pour les sept sulfates étudiés. Les mesures de densité faites sur des poudres provenant de la déshydratation d'hydrates plus riches, présentent des différences surprenantes suivant les auteurs et même entre les mesures d'un seul auteur.

Par exemple on trouve pour $\text{SO}^4\text{Cu } \text{H}^2\text{O}$ des valeurs depuis $3,138$ jusqu'à $3,296$ et pour $\text{SO}^4\text{Ni } \text{H}^2\text{O}$ des nombres s'échelonnant de $2,93$ à $3,051$. Il en résulte évidemment de grandes incertitudes sur les volumes moléculaires, par exemple : $\text{SO}^4\text{Zn } \text{H}^2\text{O}$ $58,3$ à $54,6 \text{ cm}^3$.

Les incertitudes sont telles qu'elles entraînent une ambiguïté sur le nombre de molécules contenues dans la maille. On hésite entre 7 et 8.

Exemple : pour $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ on trouve $n = 7,2$ à $7,6$.

Comme dans le cas des tétrahydrates, et bien plus encore, il y a lieu de penser que les mesures de densité portant sur des poudres extrêmement fines ⁽¹⁾ sont entachées d'erreurs systématiques.

La preuve en est que tout rentre dans l'ordre si l'on considère les densités de monohydrates à l'état macrocristallin ; malheureusement cela n'a été possible que dans les deux cas suivants :

Des cristaux naturels du monohydrate du sulfate de fer ou ferropallidite étudiés par Scharizer (76) ont pour densité 3,083 ce qui conduit pour n à la valeur 7,7.

La kiesérite de Stassfurth a d'après Tschermak (51) la densité 2,569 ce qui correspond à $n = 7,9$.

Il y a donc 8 molécules par maille.

Corrélativement les volumes moléculaires X et les volumes moléculaires d sont en bon accord pour la ferropallidite et la kiesérite ; pour ces mêmes monohydrates préparés par déshydratation, et pour tous les autres, l'accord est très médiocre, les volumes moléculaires d sont toujours beaucoup trop grands (écarts supérieurs à 50/o). Nous avons attribué plus haut ces divergences à la grande finesse des produits, mais il est possible qu'une autre cause intervienne en même temps : la présence d'hydrates plus riches en eau, donc de densité inférieure, dans les poudres examinées par la plupart des auteurs. En effet, l'étude de la déshydratation nous a montré que le départ de l'eau était très lent lorsque l'on se rapprochait de la composition du monohydrate.

Influence de l'ion métal et volume de l'eau. — L'influence

(1) Rappelons que dans le cas du sulfate de cobalt et de celui de nickel nous avons obtenu par déshydratation à froid des produits d'une finesse telle qu'ils ne donnaient pas de diagrammes de poudre.

de l'ion métal se fait sentir et l'ordre des métaux reste pratiquement le même que pour les hydrates étudiés précédemment :

	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn
Vol. mol. X . . .	50	50	51	52	53	53	55 cm ³

Le volume moléculaire apparent de l'eau pour le passage des tétrahydrates aux monohydrates est de 13 à 14 cm³ en moyenne.

Sulfates anhydres. — Le sulfate de cobalt anhydre et bien cristallisé a été étudié par Hocart (56) qui comparant le volume moléculaire d (41,6 cm³) et le volume de la maille (159 cm³) a conclu que celle-ci renfermait 4 molécules ($n=3,82$). Une détermination de Birk et Biltz (77) confirme ce résultat ($n=3,9$).

De Schulten (78) donne pour le sulfate de zinc cristallisé dans l'acide sulfurique concentré une densité 3,74 qui conduit à $n=3,8$.

Il est donc hors de doute que les sulfates anhydres ont 4 molécules par maille, ce qui permet de calculer les volumes moléculaires X. Ce sont eux que nous adopterons.

Comme pour les monohydrates, les volumes moléculaires d des sels anhydres relatifs à des poudres présentent de très grandes divergences suivant les auteurs et ils sont toujours supérieurs aux volumes moléculaires X ; toutefois certains s'en rapprochent nettement, spécialement ceux provenant des mesures de Playfair (72) (1880).

Influence du métal et volume de l'eau. — L'influence de l'ion métal est nette. L'ordre de classement est sensiblement le même que pour les sulfates hydratés :

	Ni	Co	Cu	Zn	Mg	Fe	Mn
Vol. mol. X . . .	39	40	41	41	41	43	43 cm ³

Le passage du monohydrate au sel anhydre entraîne une diminution de volume de 11 cm³ en moyenne. Cette valeur

est inférieure au volume moléculaire $13,7 \text{ cm}^3$ de la glace la plus dense (Glace VI de Bridgmann) (79).

Généralités sur la détermination des volumes moléculaires. — Les méthodes d'étude par rayons X conduisent, pour une substance donnée, à un volume moléculaire indépendant des impuretés en absence de solutions solides. On peut dire que ce volume est le volume moléculaire vrai ; il correspond à un cristal idéal de la substance, c'est-à-dire ne présentant aucune lacune. La méthode est susceptible de précision, mais nous avons travaillé dans des conditions (outillage simple et corps de basse symétrie) où la précision est faible (voir p. 9).

Les densités des solides déterminées par déplacement d'un liquide (diverses variantes de la méthode du flacon et méthodes par sédimentation voir p. 54), sont généralement indiquées avec de nombreuses décimales. Même dans des cas très favorables, tels que celui de cristaux de dimensions notables formés à partir de leur solution aqueuse, nous pensons que la grande précision sur la densité et par suite sur le volume moléculaire d est un peu illusoire en raison de l'existence de cavités pleines d'eaux-mères (inclusions liquides). De ce fait ce volume moléculaire d est un peu trop grand.

Dans le cas de poudres obtenues par déshydratation on conçoit de nombreuses autres causes d'erreurs qui toutes font que le volume moléculaire calculé à partir de la densité sera lui aussi trop grand.

Ces causes d'erreurs sont : 1° la difficulté de mouillage de la poudre par le liquide pycnométrique ; 2° l'existence de fissures ou de cavités, produites au cours de la déshydratation, et en communication précaire avec la surface libre. Le remplissage complet de ces cavités par le liquide est pratiquement impossible ; 3° des cavités complètement fermées ; 4° des inclusions solides d'hydrates plus riches qui à égalité de poids occupent un volume plus grand.

Les divergences précédemment constatées montrent que, dans les cas étudiés par nous, l'effet perturbateur de toutes ces causes peut devenir considérable ⁽¹⁾.

Comme l'étude aux rayons X est fort longue et que les mesures de densités sont au contraire rapides il y aurait un grand intérêt à rendre négligeable l'effet total de ces diverses causes d'erreurs.

On peut d'une part, agir sur la substance et d'autre part, modifier la méthode de mesure.

I. — Pour éviter les inclusions d'hydrates riches il y a lieu de ne pas se contenter de la constance apparente de poids pendant quelques heures. Il faut, au contraire, maintenir la substance à température constante pendant très longtemps, souvent plusieurs jours, et s'assurer par un diagramme de poudre que la composition atteinte correspond exactement à un composé défini.

II. — Le *recuit* peut produire, sans qu'il y ait de variation de poids, une recristallisation aboutissant à une texture à grains plus gros. Rappelons les cas du sulfate de nickel et du sulfate de cobalt monohydratés où l'on voit les raies du diagramme apparaître et se préciser progressivement au cours d'un recuit de 4 jours à 120° et 150°.

On imagine que le recuit diminue la surface libre de la substance, qu'il réduise le nombre des fissures et des cavités, que la pénétration du liquide en soit facilitée, de sorte que le volume moléculaire expérimental diminue et se rapproche de la réalité.

L'expérience montre qu'il en est bien ainsi :

Par exemple, le volume moléculaire trouvé pour le sulfate de cobalt anhydre, obtenu par déshydratation progressive puis recuit pendant 5 jours à 500°, était de 41,31 cm³, un nouveau recuit de 5 jours à 650° a conduit à 40,61 cm³ valeur meilleure que celle indiquée pour le même corps à l'état

(1) Le sulfate de sodium anhydre pulvérulent obtenu par efflorescence du sel de Glauber a, au contraire, un volume moléculaire d pratiquement égal au volume moléculaire X (61).

macrocristallin (40,9 Birk et Biltz) (77), mais encore légèrement supérieure au volume moléculaire X (40 cm³). A 750° le sulfate commençait à se décomposer.

En opérant de la même manière pour le sulfate de zinc anhydre, les résultats ont été : 45,93 cm³ à 250° ; 45,21 cm³ à 350° ; 44,56 cm³ à 500° ; décomposition à 600°. On n'a pas atteint le volume moléculaire trouvé pour le produit naturel, 43,2 cm³ qui est déjà loin de 41 cm³ volume moléculaire X⁽¹⁾.

III. — Le *voluménomètre* ou stéréomètre est un instrument ancien, puisqu'il a été imaginé par Horace Say en 1797, mais généralement oublié.

Quoique l'on mesure des pressions gazeuses, la méthode du voluménomètre revient au fond au déplacement de l'air par un solide. On imagine qu'un gaz pénètre plus facilement qu'un liquide dans les cavités et fissures des substances pulvérulentes et que son emploi mette à l'abri des erreurs provenant des difficultés de mouillage.

Jean de Neyman (61) a mis au point au laboratoire de M. E. Cornec un voluménomètre dans le but de déterminer les densités des substances pulvérulentes. Nous avons fait avec de Neyman des mesures sur les sulfates monohydratés du zinc, du cobalt, du cuivre et sur les divers échantillons recuits de sulfate anhydre de cobalt et de sulfate de zinc dont il a été question plus haut. Les résultats de ces mesures figurent au tableau XVI.

Dans tous les cas on voit que les résultats obtenus par la méthode du voluménomètre présentent, par rapport à ceux de la méthode du flacon, une amélioration nette : Les valeurs se rapprochent du volume moléculaire X, mais elles ne l'atteignent que dans le cas du sulfate de cobalt recuit à 650° (de Neyman a observé un bon accord pour des substances com-

(1) Pour nos mesures pycnométriques nous avons, pour opérer dans les meilleures conditions, toujours fait le vide sur le solide, puis introduit le liquide sans interrompre le vide.

plètement différentes obtenues, elles aussi, par déshydratation).

TABLEAU XVI

Influence du recuit sur le volume moléculaire *d*.
Amélioration des résultats par l'emploi d'un voluménomètre.

	Volumes moléculaires (en cm ³)		
	pycnomètre	voluméno- mètre	vol. mol. X
SO ⁴ Zn H ² O préparé à 150°.	56,5	55,4	52
SO ⁴ Cu H ² O préparé à 105°.	56,3	55,1	51
SO ⁴ Co H ² O préparé à 150°.	56,2	54,9	50
SO ⁴ Co recuit à 500°.	41,3	40,5	
560°.		40,2	40
600°.		40,0	
650°.	40,6	39,8	
700°.	40,6	39,7	
	décomposition		
SO ⁴ Zn recuit à 250°.	45,9	45,0	
300°.		44,7	
350°.	45,2	44,6	41
430°.		44,2	
500°.	44,6	44,0	
560°.		43,6	
	décomposition		

En définitive le recuit, lorsqu'il est possible, et l'emploi du voluménomètre sont recommandables ; mais, en général, ils permettent seulement de se rapprocher du volume moléculaire véritable, que seule fournit la laborieuse étude aux rayons X.

VOLUME MOLÉCULAIRE APPARENT DE L'EAU. — La question du volume moléculaire des hydrates et en particulier celle du volume moléculaire apparent de l'eau a préoccupé depuis longtemps les chimistes.

Kopp (67) est le premier qui ait essayé d'établir une relation entre la composition et le volume moléculaire. Dans ses mémoires publiés vers 1840, il donne les volumes moléculai-

res d'un grand nombre de corps et montre qu'on peut généralement les calculer à l'aide de modules correspondant à des atomes ou à des groupes d'atomes.

En ce qui concerne les hydrates, Kopp est conduit à attribuer aux molécules d'eau des volumes dépendant du degré d'hydratation.

C'est à cette même conclusion qu'arrivent Thorpe et Watts (66) dont nous avons déjà eu l'occasion de mentionner les travaux (p. 55).

Ils donnent les valeurs moyennes suivantes :

Degré d'hy- dratation.	0	1	2	3	4	5	6	7 mol H ² O
Vol. mol. apparent de l'eau.	10,7	13,3	14,5	15,4	14,2	16,9	16 cm ³	

En 1927, Moles et Crespi (65) ont, comme nous l'avons déjà dit, repris expérimentalement la question des volumes moléculaires des sulfates hydratés de la série magnésienne (sauf ceux du magnésium et des hexahydrates).

Ces auteurs concluent qu'ils « peuvent confirmer les conclusions de Thorpe et Watts que la molécule d'eau du monohydrate occupe un volume de 10 à 11 cm³. Le volume occupé par les molécules suivantes s'écarte peu d'une moyenne de 14,6 cm³ en allant en augmentant du monohydrate à l'heptahydrate ».

En réalité, d'après les nombres donnés par Moles et Crespi ce volume varie de 13,3 cm³ à 16,3 cm³. Comme aucun hexahydrate n'a été examiné par eux, ces auteurs ne pouvaient pas voir la différence de volume particulièrement grande entre les hexa- et les heptahydrates (de l'ordre de 18 cm³).

Après ce qui a été dit sur les volumes moléculaires *d* des substances pulvérulentes on est étonné de voir, pour les monohydrates et les tétrahydrates, une si bonne concordance entre les résultats de Thorpe et Watts, de Moles et Crespi et les nôtres.

	Thorpe et Watts	Moles et Crespi	Hammel
0	10,7 cm ³	10 à 11 cm ³	11 cm ³
1	14,4 cm ³	13 à 14 cm ³	13 à 14 cm ³
4			

Ceci ne s'explique que si l'on admet que les volumes moléculaires des sels anhydres, des monohydrates et des tétrahydrates indiqués par un même auteur sont entachés d'erreurs égales, de sorte que la différence est la même que celle des volumes moléculaires réels.

La divergence entre les volumes moléculaires X et les volumes moléculaires d apparaît d'une façon d'autant plus marquée lorsqu'il s'agit du volume moléculaire apparent de l'eau correspondant au passage d'un hydrate pulvérulent à un hydrate bien cristallisé.

	Thorpe et Watts	Moles et Crespi	Hammel
4	14,2 cm ³		16 à 17 cm ³
5	16,9 cm ³	14 à 16 cm ³	17 à 18 cm ³
6	16,1 cm ³		18 cm ³
7			

Dans le tableau XVII nous avons rassemblé les valeurs des volumes moléculaires telles qu'elles résultent de ce qui précède.

INFLUENCE DU NUMÉRO ATOMIQUE. — Le numéro atomique du magnésium est 12, ceux des six autres métaux se suivent sans interruption :

Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
—	—	—	—	—	—
25	26	27	28	29	30

Sur le graphique de la figure 9 nous avons porté les numéros atomiques en abscisses et les volumes moléculaires

TABLEAU XVII

Volumes moléculaires (en centimètres cubes) des sulfates de la série magnésienne et de leurs hydrates.

Hydrate à	Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
0 H ² O	41	43	43	40	39	41	41	Vol. mol. X
1 H ² O	53	55	53	50	50	51	52	Vol. mol. X
4 H ² O	94	98	93	89	89		(92)	Vol. mol. X
5 H ² O		113				109		Vol. mol. X
6 H ² O	130			128	127		129	Moyenne entre vol. mol. X et vol. mol. d
7 H ² O	147,6		146,5	146,7	144,4		145,8	Moyenne entre vol. mol. X et vol. mol. d

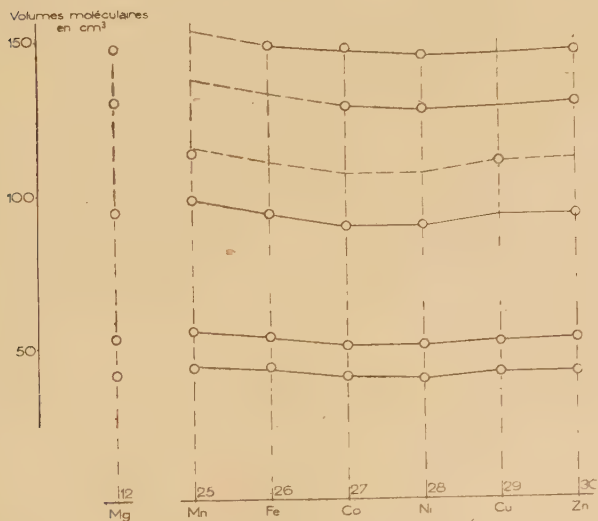


Fig. 9. — Volumes moléculaires par ordre des numéros atomiques.

en ordonnées. On voit que les points figuratifs des hydrates renfermant un même nombre de molécules d'eau ne se placent pas d'une manière désordonnée, mais sur des courbes assez régulières. Le magnésium étant à part, le volume moléculaire est fonction décroissante du numéro atomique avant le nickel et fonction croissante après.

Le quasi parallélisme des différentes courbes montre que la variation du volume moléculaire correspondant au pas-

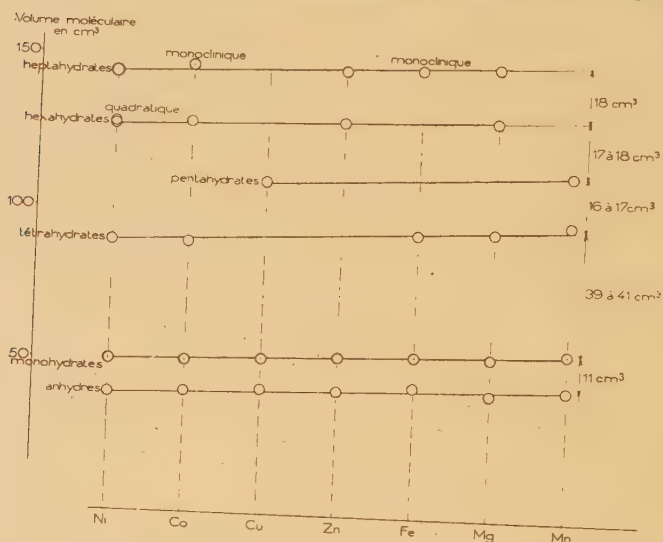


Fig. 10. — Volumes moléculaires. Métaux classés par ordre de grandeur croissante du volume moléculaire de leurs sulfates.

sage d'un hydrate au suivant est sensiblement indépendante du métal. Corrélativement il en est de même du volume moléculaire apparent de l'eau. Ceci se voit encore mieux sur la figure 10 où les sept métaux ont été rangés non plus par numéros atomiques mais dans l'ordre :

Ni Co Cu Zn Fe Mg Mn

Les volumes moléculaires des sulfates pris au même degré d'hydratation croissent dans cet ordre. Les points figuratifs

des volumes moléculaires se placent sur des droites et les différentes droites sont sensiblement parallèles.

Des figures 9 et 10 on déduit :

Nombre de molécules d'eau .	0	1	4	5	6	7
Volume apparent de l'eau .	11	39 à 41	16 à 17	17 à 18	18 cm ³	
Volume moléculaire apparent de l'eau . .	11	13 à 14	16 à 17	17 à 18	18 cm ³	
		moyenne pour le départ de 3 mol. d'eau				

On peut obtenir aussi, par interpolation, les volumes moléculaires les plus probables pour des hydrates non étudiés.

Par exemple nous pensons que le volume moléculaire de l'heptahydrate du sulfate manganeux, que nous n'avons pu étudier en raison de son instabilité au-dessus de 9°, est très voisin de 150 cm³.

De la même manière nous avons attribué au tétrahydrate du sulfate de zinc un volume moléculaire de 92 cm³. Lors de la parution de la note toute récente de Vallet et Bassière (40) nous avons calculé les paramètres, puis le volume moléculaire à partir des données de ces auteurs. La valeur obtenue est précisément 92 cm³.

VOLUME MOLÉCULAIRE EN FONCTION DE L'HYDRATATION. — Si l'on trace les graphiques donnant les volumes moléculaires en fonction de l'hydratation, on peut relier les points représentatifs des hydrates d'un même sulfate par une courbe continue (fig. 11). En décalant les origines de ces courbes l'une par rapport à l'autre on voit qu'elles sont sensiblement parallèles.

Chez les auteurs cités plus haut et, en général, partout où il est question des sulfates de la série magnésienne, on a insisté sur le faible volume de la molécule d'eau du monohydrate

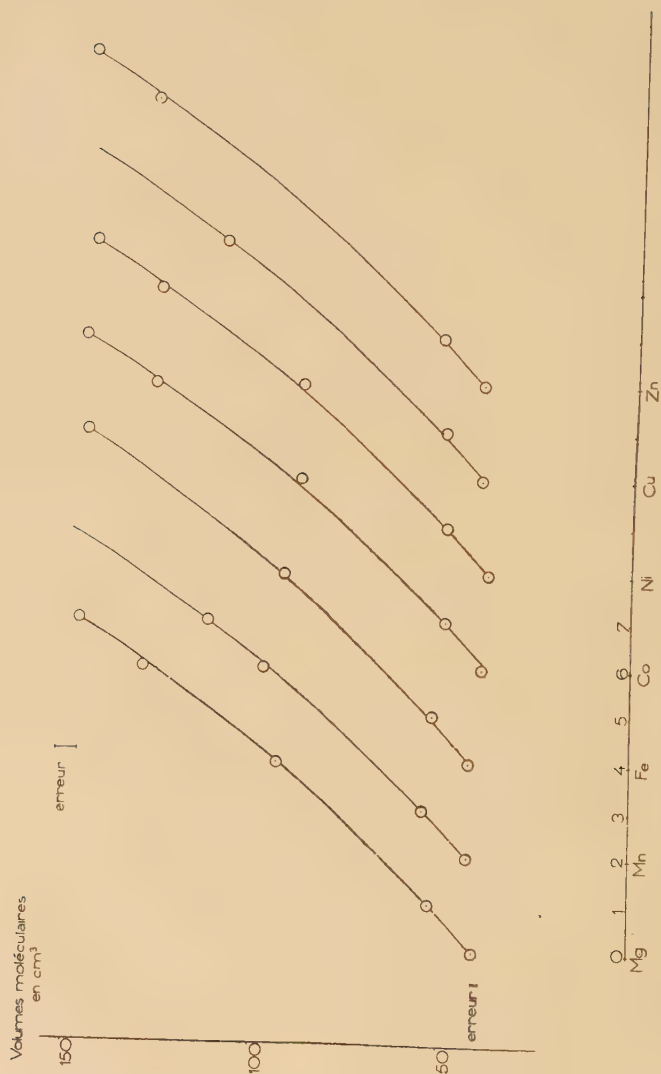


Fig. 11. — Volumes moléculaires en fonction de l'hydratation (Courbes expérimentales).

par contraste avec ceux des autres molécules fixées. On s'attendrait donc à voir sur les graphiques — volume moléculaire en fonction de l'hydratation — une brisure très nette correspondant au monohydrate. On voit que ce n'est pas le cas : tous les points, y compris celui du monohydrate, se placent sur une courbe régulière.

La forme de ces courbes est également incompatible avec la théorie de Biltz (68) et celle de Balandin (69) qui ont essayé de rendre compte par des relations d'additivité des variations de volume moléculaire par hydratation.

Biltz et ses collaborateurs (68) ont étudié d'une façon générale les changements de volume moléculaire accompagnant les réactions.

Les hydrates se rangeraient dans la catégorie des corps dont le volume moléculaire est égal à la somme des volumes, au zéro absolu, des molécules qui interviennent dans la réaction. Biltz n'appuie son affirmation que sur un seul exemple :

La différence de volume moléculaire entre le dihydrate du sulfate de calcium (gypse) et le sel anhydre (anhydrite) est de $27,4 \text{ cm}^3$ c'est-à-dire $13,7 \text{ cm}^3$ par molécule d'eau. La forme la plus dense de la glace (glace VI) a justement pour volume moléculaire $13,6 \text{ cm}^3$ d'après Bridgman (79). Il y a donc additivité dans ce cas et l'on peut écrire :

Volume hydrate à $n\text{H}_2\text{O} = \text{Volume sel anhydre} + n.13,6 \text{ cm}^3$.

Dans la représentation graphique volume moléculaire en fonction de l'hydratation cette formule se traduit par une droite.

Mais si l'on examine l'ensemble des publications de Biltz et de ses collaborateurs on voit que le problème est plus compliqué.

1° La comparaison des volumes moléculaires de l'anhydrite et du semihydrate conduit pour l'eau à un volume moléculaire de $11,6 \text{ cm}^3$ seulement.

2° L'examen des divers hydrates du chlorure chromique

fournit, pour le volume de la molécule-gramme d'eau, des nombres variant de 14,5 à 15,7 cm³.

3° L'étude du gonflement de la gélatine par Eggert et Reitstötter (80) et citée par Biltz donne pour les premières molécules d'eau fixées 14 cm³; cette eau serait donc liée « à la façon de celle des hydrates vrais » tandis que dans la gélatine très hydratée le volume correspondant à une molécule d'eau est de 18 cm³ volume moléculaire de l'eau liquide.

La règle de Biltz ne s'appliquant même pas aux deux seuls exemples d'hydrates vrais (sulfates de calcium, sulfates de chrome) cités par l'auteur, ne peut être acceptée que sous réserve, au moins dans le cas des hydrates.

Balandin (69) a été amené en 1926, à calculer à partir des volumes moléculaires ce qu'il appelle une constante de contraction C.

$$C = \frac{\text{vol. mol. après la réaction}}{\text{somme des vol. mol. avant la réaction}} \cdot$$

Pour les hydrates la formule devient :

$$C = \frac{\text{vol. mol. de l'hydrate à } n\text{H}_2\text{O}}{\text{vol. mol. sel anhydre} + n \cdot \text{vol. mol. H}_2\text{O}} \cdot$$

Balandin prend pour volume moléculaire de l'eau celui de la glace ordinaire 19,64 cm³ et donne pour C la valeur moyenne 0,82 (L'auteur n'a pas fait de mesures de densité, il utilise des nombres pris dans les tables).

La formule de Balandin veut dire que le volume moléculaire V_0 du sel anhydre augmente de 16,1—0,18 V_0 cm³ par fixation d'une première molécule d'eau (monohydrate); chaque nouvelle molécule qui se fixe entraîne une augmentation de 16,1 cm³. Balandin remplace donc l'additivité à partir du sel anhydre (Biltz), par l'additivité à partir du monohydrate.

La représentation graphique permet aisément de comparer les formules théoriques de Biltz et de Balandin aux faits expérimentaux. Dans la figure 12 nous avons pris comme exemple le sulfate de cobalt et tracé les graphiques volume

moléculaire en fonction de l'hydratation d'après la formule de Biltz (courbe I) et d'après la formule de Balandin (courbe II) ⁽¹⁾, nous avons figuré d'autre part les points expérimentaux de Thorpe et Watts $\times$ et les nôtres $\odot$.

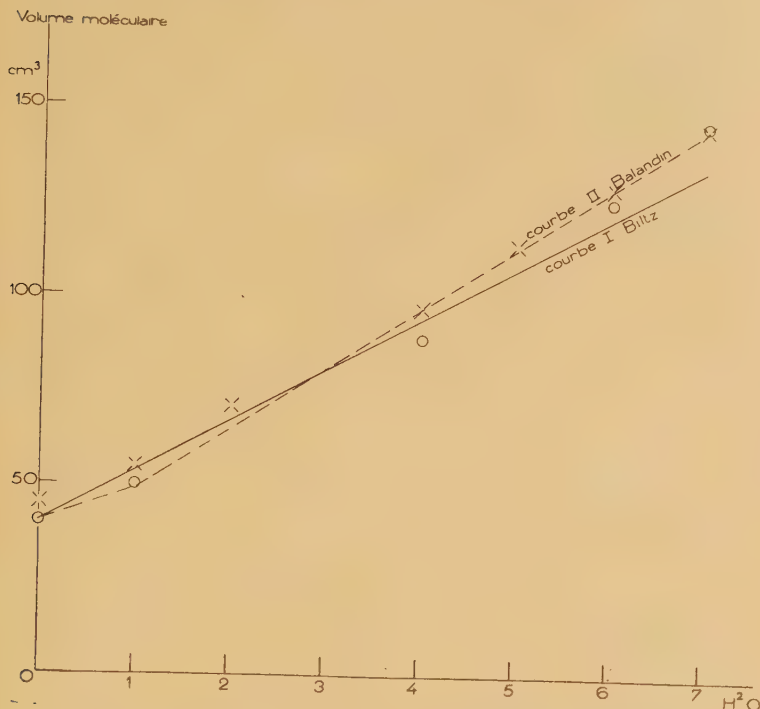


Fig. 12. — Courbes théoriques et valeurs expérimentales.
Volume moléculaire en fonction de l'hydratation (exemple SO_4Co).

On voit que la représentation par une formule linéaire ne constitue qu'une approximation assez grossière.

REMARQUE. — Les volumes moléculaires apparents que nous avons indiqués pour l'eau dans les différents hydrates

⁽¹⁾ Le calcul des points qui ont servi à construire la courbe de Biltz et celle de Balandin a été fait en prenant pour V_0 la valeur du volume moléculaire du sulfate anhydre de cobalt telle que nous l'avons déterminée.

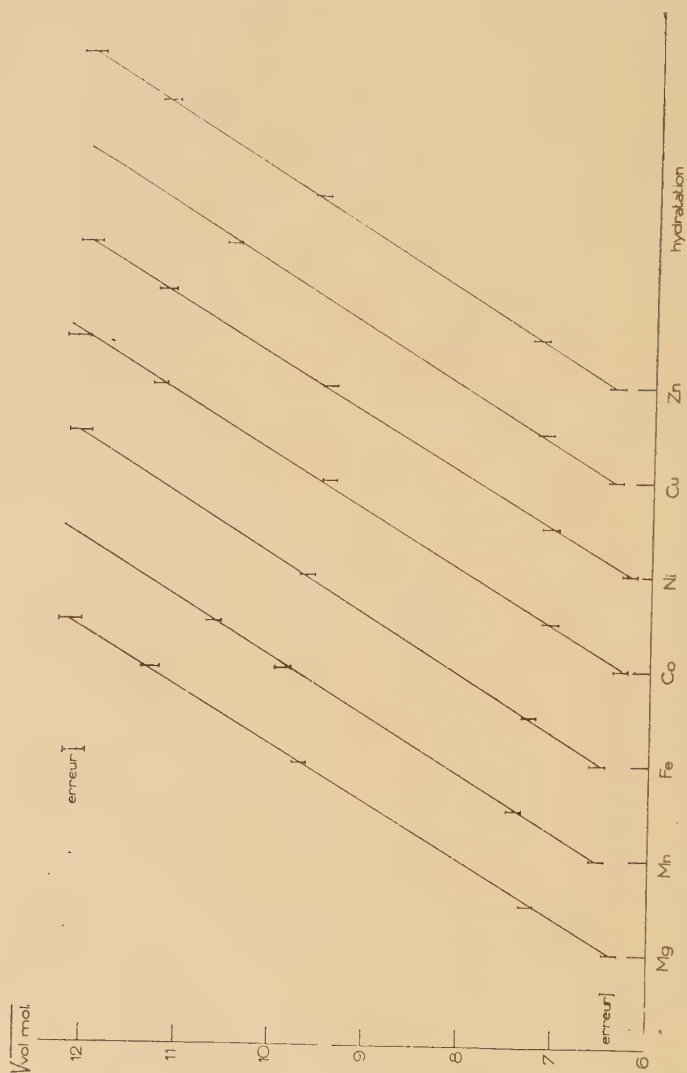


Fig. 13. — Racine carrée du volume moléculaire en fonction de l'hydratation.

sont supérieurs à 8,43 cm³, volume qui résulterait de l'empilement compact des molécules d'eau supposées sphériques (diamètre 2,7 Å).

TRANSFORMATION DE COURBES. — Au lieu de porter les volumes moléculaires des hydrates en fonction du nombre de molécules d'eau comme dans la figure 11, on peut remplacer les volumes moléculaires par leurs racines cubiques. Les nouvelles courbes non figurées ont une courbure inverse des premières.

Si l'on porte en ordonnées les racines carrées, ce qui, à première vue, paraît moins naturel, on constate que les points expérimentaux se placent très bien sur des droites (fig. 13).

On a donc :

$$\sqrt{Vn} = \sqrt{V_0} + na$$

Vn volume moléculaire de l'hydrate à n molécules d'eau.

V_0 volume moléculaire du sulfate anhydre.

On déduit de la figure 13 la valeur de la constante a : 0,79 à 0,83. On peut calculer à l'aide de la formule les volumes moléculaires des hydrates successifs lorsque l'on connaît l'un deux.

Exemples :

	SO ⁴ Mg		SO ⁴ Ni	
	calculé	expérimental	calculé	expérimental
0 H ² O	—	41	—	39
1 H ² O	52,1	53	49,8	50
4 H ² O	93,7	94	90,6	89
6 H ² O	128,1	130	124,5	127
7 H ² O	147,4	147,6	143,5	144,4

L'existence de droites dans ce mode de représentation montre bien qu'aucune des molécules d'eau ne joue un rôle spécial du point de vue volume moléculaire.

Le calcul montre que, si les points expérimentaux relatifs aux hydrates d'un même sulfate se placent rigoureusement sur une droite, dans la représentation $\sqrt{Vn}$ en fonction de n ,

ils se placeraient rigoureusement sur une parabole dans la représentation V en fonction de n :

$$V = n^2 a^2 + n^2 a \sqrt{V_0} + V_0$$

Le calcul montre également que, dans ces conditions, le volume moléculaire apparent de l'eau pour le passage de l'hydrate à n H^2O à l'hydrate à $(n + 1)$ H^2O est :

$$2a \sqrt{V_0} + (2n + 1)a^2$$

Il varie donc linéairement avec l'hydratation. Les nombreuses lacunes dans les séries d'hydrates d'un même sulfate ne permettaient pas de voir plus tôt ce dernier résultat. On voit que le volume du sulfate anhydre interviendrait, autrement dit, que le métal aurait une influence sur le volume moléculaire apparent de l'eau. Il y a lieu de remarquer que, si cette influence existe, elle est extrêmement faible.

QUATRIÈME PARTIE

COMPARAISON DES PARAMÈTRES ET DES MAILLES DES DIFFÉRENTS HYDRATES

La variation de volume moléculaire due à l'hydratation mesure l'effet global produit sur la maille cristalline par la fixation d'une ou de plusieurs molécules d'eau sur une molécule de sulfate. Il reste à en détailler l'influence sur les dimensions de la maille. La série des hydrates n'est complète pour aucun des sulfates étudiés, mais on a vu précédemment (voir tableau XIII, page 53) qu'à égalité d'hydratation, l'influence de l'ion métal sur les valeurs des paramètres est faible. Nous simplifierons donc l'exposé en considérant une seule série d'hydrates comprenant :

le sel anhydre	}	du sulfate de magnésium,
le monohydrate		
le tétrahydrate		
le pentahydrate du sulfate de manganèse,		
l'hexahydrate quadratique du sulfate de nickel,		
l'heptahydrate monoclinique	}	du sulfate de magnésium,
l'heptahydrate orthorhombique		
l'heptahydrate monoclinique du sulfate ferreux.		

TABLEAU XVIII
Paramètres (en Å).

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Sulfate anhydre orthorhombique (Mg)	4,82	6,72	8,35	
Monohydrate monoclinique (Mg)	6,81	7,71	13,3	$\beta = 88^{\circ}53'$
Tétrahydrate monoclinique (Mg)	5,89	13,6	7,73	$\beta = 90^{\circ}11'$
Pentahydrate triclinique (Mg)	6,2	10,7	6,1	$\alpha = 82^{\circ}37'$ $\beta = 110^{\circ}5'$ $\gamma = 104^{\circ}59'$
Hexahydrate quadratique (Ni)	6,80	6,80	18,3	
Hexahydrate monoclinique (Mg)	10,0	7,10	24,0	$\beta = 98^{\circ}34'$
Heptahydrate orthorhombique (Mg)	11,89	12,01	6,86	
Heptahydrate monoclinique (Fe)	15,34	12,98	20,02	$\beta = 104^{\circ}40'$

COMPARAISON DES PARAMÈTRES

En examinant le tableau XVIII on est frappé par la présence de nombres pratiquement égaux ou voisins :

$$\begin{aligned}
 10,7 & - 10,0 \\
 5,89 & - 6,1 - 6,2 \\
 12,01 & - 11,89 \\
 6,72 & - 6,81 - 7,10 - 6,80 - 6,80 - 6,86 \\
 8,35 & - 7,71 - 7,73 \\
 13,3 & - 13,6 - 12,98
 \end{aligned}$$

ou de multiples et de sous-multiples de ces nombres :

$$\begin{aligned}
 4,82 & = \frac{9,64}{2} & 20,02 & = 10,0 \times 2 \\
 24,0 & = 6,0 \times 4 & 18,3 & = 6,1 \times 3
 \end{aligned}$$

de façon qu'en multipliant par deux, trois, quatre les paramètres 5,0 ; 6,0 ; 6,7 ; 7,7 on retrouve sensiblement tous les autres paramètres. Après transformation le tableau XVIII devient :

TABLEAU XIX
Paramètres (en Å).

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Sulfate anhydre .	4,82	6,72	8,35	
Monohydrate . .	6,81	7,71	6,65 × 2	β = 88°53'
Tétrahydrate . .	5,89	6,8 × 2	7,73	β = 90°11'
Pentahydrate . .	6,2	5,35 × 2	6,1	α = 82°37' β = 110°5'
Hexahydrate qua- dratique . . .	6,80	6,80	6,1 × 3	γ = 104°59'
Hexahydrate mo- noclinique . .	5,0 × 2	7,10	6,0 × 4	β = 98°34'
Heptahydrate or- thorhombique .	5,95 × 2	6,0 × 2	6,86	
Heptahydrate mo- noclinique . .	7,67 × 2	6,49 × 2	5,0 × 4	β = 104°40'

PARAMÈTRE 6,7 (R). — On trouve dans le tableau XIX les valeurs 6,49—6,65—6,72—6,80—6,80—6,80—6,81—6,86 dont les extrêmes ne présentent qu'un écart de 0,37 Å (5 o/o), et la valeur nettement supérieure 7,10.

Le paramètre 6,7, que nous appellerons R pour plus de simplicité, se retrouve, à un multiple entier près, dans la maille :

- du sulfate anhydre (*b*),
- du tétrahydrate (*b*),
- de l'hexahydrate monoclinique (*b*),
- de l'heptahydrate orthorhombique (*c*),
- de l'heptahydrate monoclinique (*b*);

il figure deux fois (*a* et *b*) dans la maille de l'hexahydrate quadratique qui a une maille plane carrée et deux fois également (*a* et *c*) pour le monohydrate qui a une maille plane double d'un carré.

A une exception près, celle du pentahydrate, le paramètre R ou l'un de ses multiples simples existe dans toute la

série des hydrates (1). Cette conservation est d'autant plus remarquable que, dans le passage du sel anhydre à l'heptahydrate, le volume moléculaire a plus que triplé.

Une étude bibliographique nous a permis de retrouver la valeur R dans la maille des sulfates alcalino-terreux et dans celle du sulfate de plomb, tandis qu'elle ne se trouve pas dans les mailles d'autres composés d'éléments de la série magnésienne, ni dans celles d'autres sulfates. Nous pensons que le paramètre R pourrait être lié au groupe SO^*M (M métal bivalent).

PARAMÈTRE 6,0 (Q). — Dans le tableau XIX on trouve les valeurs

$$5,89 - 5,95 - 6,0 - 6,0 - 6,1 - 6,1 - 6,2$$

dont les extrêmes ne diffèrent que de $0,31 \text{ \AA}$ (5 o/o). Nous admettrons qu'il s'agit d'un même paramètre, Q , de valeur voisine de $6,0 \text{ \AA}$ que l'on trouve :

dans la maille du tétrahydrate (a),

deux fois dans la maille du pentahydrate (a et c) dont une face est sensiblement un losange (angle $110^{\circ}5$),

deux fois et doublé dans la maille de l'heptahydrate orthorhombique (a et b) qui est presque quadratique,

triplé dans l'hexahydrate quadratique (c),

quadruplé dans l'hexahydrate monoclinique (c).

Le paramètre Q ne figure pas dans la maille du sulfate anhydre, ni dans celle de l'heptahydrate monoclinique.

PARAMÈTRE 5,0 (P). — Des valeurs voisines de $5,0 \text{ \AA}$ apparaissent quatre fois dans le tableau XIX :

Sulfate anhydre	$a = 4,82$
Pentahydrate	$b = 5,35 \times 2$
Hexahydrate monoclinique . .	$a = 5,0 \times 2$
Heptahydrate monoclinique. .	$a = 5,0 \times 4$

(1) On peut faire apparaître le paramètre R en considérant la diagonale de la face $b - c$ de la maille du pentahydrate, elle a pour valeur $12,95 \text{ \AA} = 6,47 \times 2$.

Seule la valeur relative au pentahydrate triclinique (5,35) s'écarte notablement (7 o/o).

Une étude bibliographique nous a permis de retrouver ce paramètre que, dans la suite, nous désignerons par P, dans la maille des aluns anhydres, du sulfate de lithium, de sulfates alcalins et du sulfate de glucinium tétrahydraté. Comme il ne se trouve dans la maille d'aucun autre composé des éléments de la série magnésienne, on peut supposer que ce paramètre est lié au groupe SO^4 ou à l'ion SO^{4--} .

PARAMÈTRE 7,7 (S). — Le paramètre 7,7 A que nous désignerons par S, apparaît dans la maille du monohydrate ($b = 7,71$) dans celle du tétrahydrate ($c = 7,73$); il apparaît doublé dans l'heptahydrate monoclinique ($a = 7,67 \times 2$). Il prend dans le sulfate anhydre une valeur nettement plus grande $c = 8,35$ (c'est la valeur la plus aberrante que nous ayons rencontrée dans les divers groupes de paramètres que nous venons de mettre en évidence).

Le tableau XIX montre qu'il n'y a pas lieu de considérer d'autre paramètre que P, Q, R, S; autrement dit :

Tous les paramètres des mailles élémentaires des sulfates étudiés de la série magnésienne et de leurs hydrates peuvent être écrits à l'aide des quatre valeurs P, Q, R, S, éventuellement multipliées par un nombre entier très petit : deux, trois ou quatre.

Si l'on compare les mailles élémentaires de deux hydrates il y a donc nécessairement plus d'un paramètre qui dans les deux mailles a la même valeur à un multiple près, à moins que l'une des mailles soit quadratique, pseudoquadratique ou à base losange, cas où le même paramètre figure deux fois dans une maille. On trouvera donc, dans beaucoup de cas, que pour deux mailles différentes, deux côtés de mailles planes ont les mêmes dimensions. Pourvu que l'angle formé par les axes portant ces paramètres soit le même dans les deux cas, on peut parler de conservation des dimensions d'une maille plane, face de maille élémentaire.

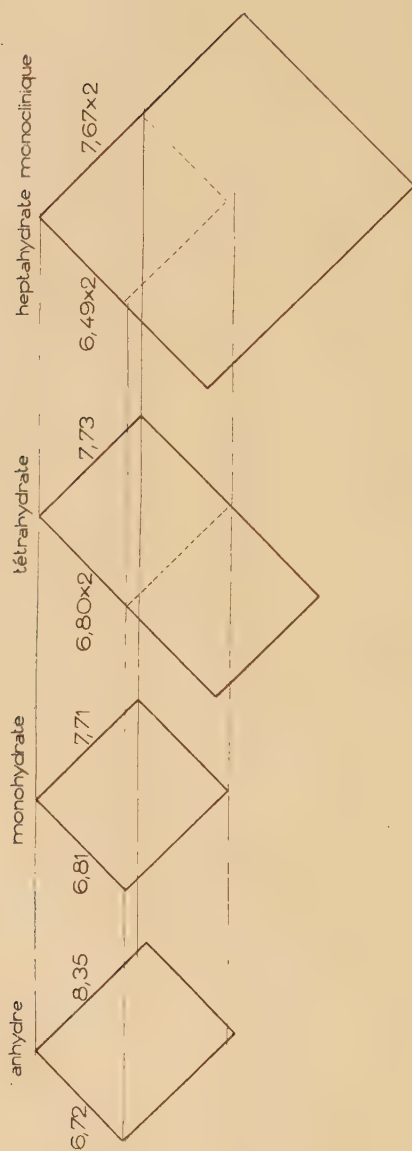


Fig. 14. — Maille R — S.

CONSERVATION DES DIMENSIONS D'UNE MAILLE PLANE,
FACE DE MAILLE ÉLÉMENTAIRE

MAILLE R — S. — Les paramètres R et S existent simultanément à un multiple près dans les mailles :

du sulfate anhydre,
du monohydrate,
du tétrahydrate,
de l'heptahydrate monoclinique.

L'angle des directions relatives à ces deux paramètres est toujours de 90° . On peut donc parler dans le cas de ces quatre hydrates d'une conservation approchée, à un multiple entier près des dimensions d'une maille plane rectangulaire. Cette maille est simple pour le sel anhydre et pour le monohydrate; double pour le tétrahydrate, quadruple pour l'hexahydrate monoclinique; c'est ce que nous avons illustré par la figure 14.

Tout se passe sensiblement comme si la variation de volume due à l'hydratation (à la déshydratation) n'affectait que la troisième dimension des mailles élémentaires. La direction correspondante peut se conserver (mailles orthorhombique, quadratique, cubique) ou se modifier franchement (pour l'heptahydrate monoclinique par exemple $\beta = 104^\circ 40'$) :

	R	S	Troisième paramètre
Sulfate anhydre.	$b = 6,72$	$c = 8,35$	$a = 4,82$ (P)
Monohydrate. .	$a = 6,81$	$b = 7,71$	$c = 13,3$ (R)
Tétrahydrate. .	$b = 6,80 \times 2$	$c = 7,73$	$a = 5,89$ (Q)
Heptahydrate			
monoclinique.	$b = 6,49 \times 2$	$a = 7,67 \times 2$	$c = 20,0$ (P)

MAILLE Q — R. — Les paramètres Q et R ou un de leurs multiples se trouvent simultanément pour :

le tétrahydrate,
l'hexahydrate monoclinique,

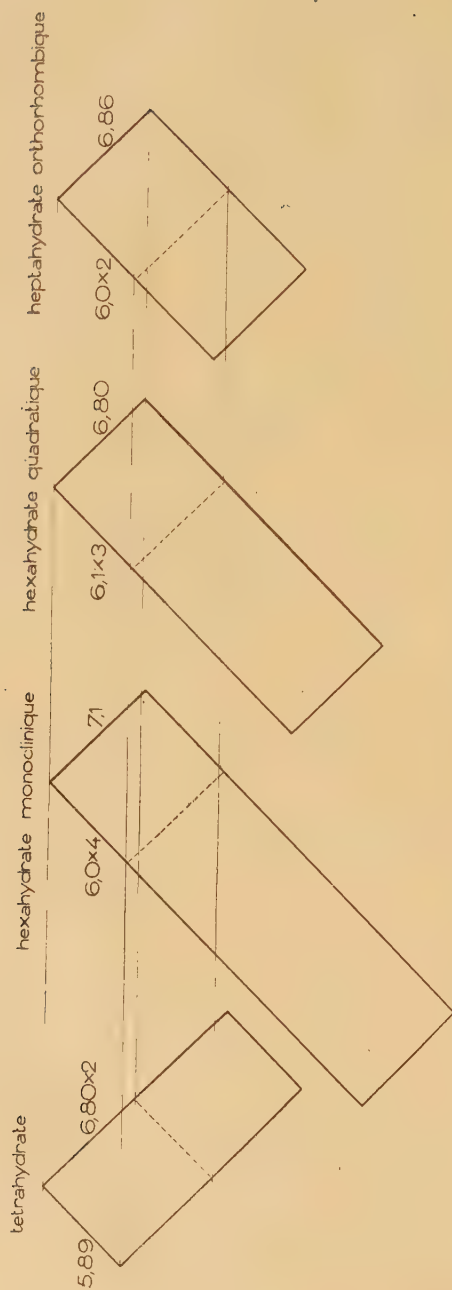


Fig. 15. — Maille Q—R.

l'hexahydrate quadratique,
et l'heptahydrate monoclinique.

Les directions correspondantes font dans toutes les mailles citées un angle de 90° (voir fig. 15).

On peut donc, là encore, parler de conservation des dimensions d'une maille plane rectangulaire, face de la maille élémentaire :

double pour le tétrahydrate,
quadruple pour l'hexahydrate monoclinique,
triple pour l'hexahydrate quadratique,
double pour l'heptahydrate orthorhombique,

et là encore l'hydratation (ou la déshydratation) n'affecte sensiblement qu'une seule direction dans la maille cristalline.

	<u>Q</u>	<u>R</u>	Troisième paramètre
Tétrahydrate. . .	$a = 5,89$	$b = 6,80 \times 2$	$c = 7,73$ (S)
Hexahydrate monoclinique. . .	$c = 6,0 \times 4$	$b = 7,1$	$a = 10,0$ (P)
Hexahydrate quadratique . .	$c = 6,1 \times 3$	$a = 6,80$	$b = 6,80$ (R)
Heptahydrate orthorhombique. . . .	$a = 5,95 \times 2$	$c = 6,86$	$b = 12,01$ (Q)

MAILLE P — R. — Les mailles du sulfate anhydre, de l'hexahydrate monoclinique et de l'heptahydrate monoclinique ont en commun les dimensions d'une maille plane rectangulaire P — R ou une maille multiple de P — R. Maille simple pour le sulfate anhydre, double pour l'hexahydrate et multipliée par huit pour l'heptahydrate (fig. 16).

	<u>P</u>	<u>R</u>	Troisième paramètre
Sulfate anhydre. . .	$a = 4,82$	$b = 6,72$	$c = 8,35$ (S)
Hexahydrate monoclinique. . .	$a = 5,0 \times 2$	$b = 7,1$	$c = 24,0$ (Q)
Heptahydrate monoclinique. . .	$c = 5,0 \times 4$	$b = 12,98$	$c = 15,34$ (S)

MAILLE R — R. — La base carrée de la maille élémentaire de l'hexahydrate quadratique a pour côté le paramètre R.

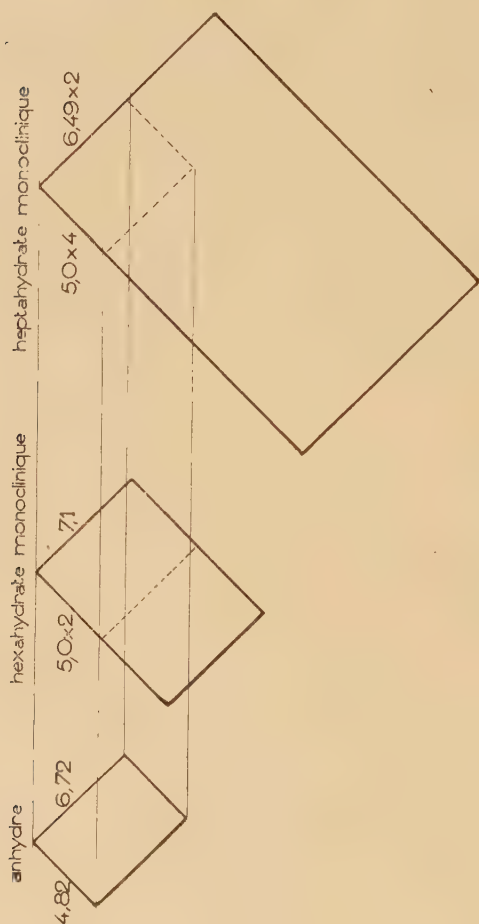


Fig. 16. — Maille P — R.

D'autre part on peut considérer le monohydrate comme pseudoquadratique avec une base double d'un carré, de dimensions $a = 6,81$, $c = 6,65 \times 2$ comprenant un angle

de $88^{\circ}53$ dans le cas du sulfate de magnésium. Les deux hydrates ont donc en commun très approximativement les dimensions d'une maille plane carrée (fig. 17) :

	<u>R</u>	<u>R</u>	<u>Angle</u>	<u>Troisième paramètre</u>
Monohydrate monoclinique. . .	$a=6,81$	$c=6,65 \times 2$	$\beta=88^{\circ}53'$	$b=7,71$ (S)
Hexahydrate quadratique. . .	$a=6,80$	$b=6,80$	$\gamma=90^{\circ}$	$c=18,3$ (Q)

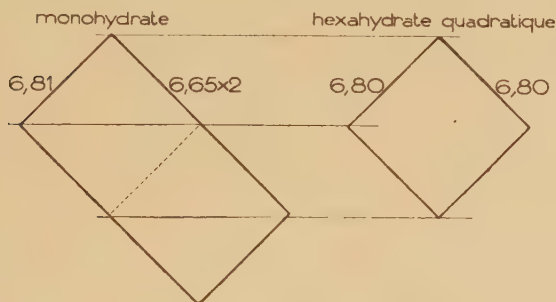


Fig. 17. — Maille R — R.

MAILLE P — Q. — Les paramètres P et Q figurent simultanément dans la maille du pentahydrate triclinique et dans celle de l'hexahydrate monoclinique. L'angle des directions portant ces deux paramètres est différent de 90° mais il est sensiblement égal dans les deux cas. Il y a donc comme dans les quatre groupes précédents conservation des dimensions d'une maille plane, face de maille élémentaire, mais cette fois cette maille est un parallélogramme. Nous les avons représentés dans la figure 18.

	<u>Q</u>	<u>P</u>	<u>Angle</u>
Pentahydrate triclinique. . .	$c = 6,1$	$b = 5,37 \times 2$	$\alpha = 82^{\circ}37'$
Hexahydrate monoclinique. . .	$c = 6,0 \times 4$	$a = 5,0 \times 2$	$\beta = 81^{\circ}26'$

La maille de l'hexahydrate est quadruple de la maille plane du pentahydrate.

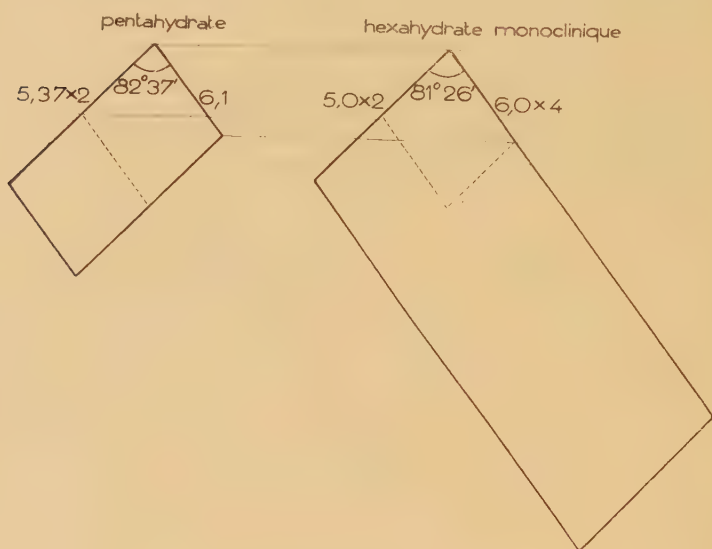


Fig. 18. — Maille P — Q.

Il y a lieu de signaler, pour terminer, voir figures 19 et 20,

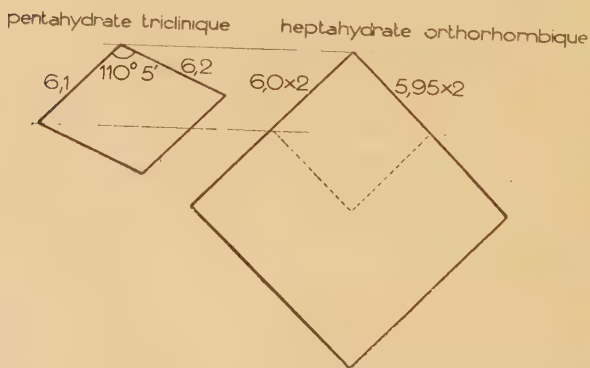


Fig. 19. — Maille Q — Q.

deux cas où dans deux mailles cristallines on retrouve sensiblement deux paramètres, mais où on ne peut parler de conservation de dimensions de mailles planes, parce que les angles compris entre les directions, qui portent les deux paramètres, sont différents.

C'est ainsi que le paramètre Q se trouve deux fois dans la maille du pentahydrate et deux fois dans celle de l'heptahy-

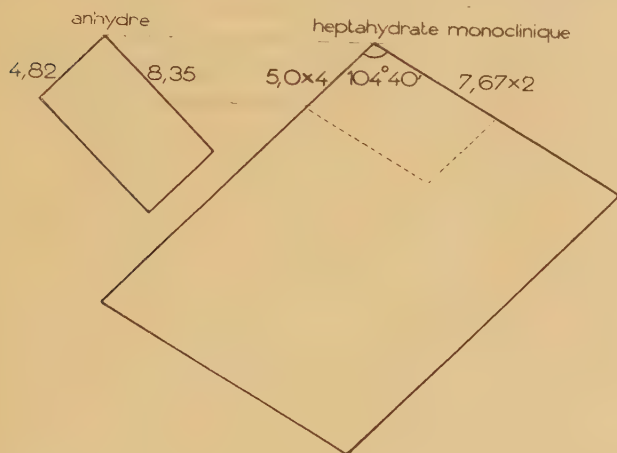


Fig. 20. — Maille P — S.

drate orthorhombique. Mais l'angle est de $110^{\circ}5'$ dans le premier cas et 90° dans le second :

	<u>Q</u>	<u>Q</u>	<u>Angles</u>
Pentahydrate triclinique	$c = 6,1$	$a = 6,2$	$\beta = 110^{\circ}5'$
Heptahydrate orthorhombique . .	$b = 6,0 \times 2$	$a = 5,95 \times 2$	$\gamma = 90^{\circ}$

De même les paramètres P et S se trouvent dans la maille du sel anhydre et, à des multiples près, dans celle de l'heptahydrate monoclinique :

	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Angle</u>
Sulfate anhydre.	$a = 4,82$	$c = 8,35$	$\beta = 90^\circ$
Heptahydrate monoclinique.	$c = 5,0 \times 4$	$a = 7,67 \times 2$	$\beta = 104^\circ 40'$

REMARQUE I.

Subdivision de la maille élémentaire. — On vient de voir que les dimensions des mailles élémentaires peuvent toutes s'écrire à l'aide des quatre nombres P, Q, R et S, ceci permet de découper la maille élémentaire, par des plans parallèles aux faces, en « compartiments » — chaque comparti-

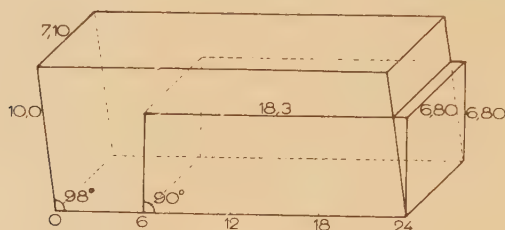


Fig. 21. — Passage de la maille de l'hexahydrate monoclinique à celle de l'hexahydrate quadratique.

ment étant un parallélépipède, dont les arêtes sont mesurées par trois nombres qui ne peuvent être pris en dehors des quatre nombres considérés.

Exemple. — Pour l'heptahydrate monoclinique les paramètres de la maille élémentaire sont sensiblement $P \times 4$, $R \times 2$, $S \times 2$. Cette maille élémentaire peut être découpée en $4 \times 2 \times 2 = 16$ compartiments; on a vu d'autre part que la maille élémentaire renferme 16 molécules. Donc le compartiment P R S correspond à une molécule $\text{SO}_4\text{M} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Deuxième exemple. — La maille élémentaire du sulfate anhydre a pour dimensions P R S, donc un seul compartiment qui renferme, comme la maille, 4 molécules SO_4M .

Le tableau XX donne le nombre de molécules par « compartiment ».

TABLEAU XX

	Maille élémentaire	Nombre des compar- timents, produit des facteurs	Nombre des molé- cules par maille	Nombre de molé- cules par compar- timent
Sulfate anhydre . . .	$P \times R \times S$	1	4	4
Monohydrate . . .	$R \times R \times 2 \times S$	2	8	4
Tétrahydrate . . .	$Q \times R \times 2 \times S$	2	4	2
Pentahydrate . . .	$P \times 2 \times Q \times Q$	2	2	1
Hexahydrate mo- noclinique . . .	$P \times 2 \times Q \times 4 \times R$	8	8	1
Hexahydrate qua- dratique . . .	$Q \times 3 \times R \times R$	3	4	$\frac{4}{3}$
Heptahydrate mo- noclinique . . .	$P \times 4 \times R \times 2 \times S \times 2$	16	16	1
Heptahydrate or- thorhombique . . .	$Q \times 2 \times Q \times 2 \times R$	4	4	1

Le calcul conduit pour l'hexahydrate quadratique à $\frac{4}{3}$ molécules par compartiment si l'on admet que la maille a pour dimension $Q \times 3, R, R$. Ce nombre fractionnaire surprend car tous les autres nombres sont entiers. Pour cette raison nous avons essayé de représenter autrement la maille de l'hexahydrate quadratique (fig. 21). Il existe en effet une relation approximative entre le paramètre $R = 6,80$ et le paramètre $P = 5,0$.

$$R \neq \frac{3}{4} P$$

$$6,80 \neq 6,67$$

La maille pourrait donc s'écrire : $Q \times 3 \times R \times \frac{4}{3} \times P$, ce qui mènerait à une molécule par compartiment. Cette façon de représenter la maille de l'hexahydrate quadratique, la ferait rentrer dans le groupe où les paramètres P et R restent inchangés.

REMARQUE II.

Jusqu'ici il a été uniquement question de conservation de dimensions des paramètres et de mailles planes, c'est-à-dire de distances de nœuds du réseau cristallin.

Examinons dans quelle mesure cette constance entraîne la *conservation de distances de plans*.

Dans de nombreux cas les mailles élémentaires de deux hydrates différents ont en commun, comme nous venons de le voir, une maille plane, face de la maille élémentaire. Il suffit alors que les axes portant le troisième paramètre (qui varie) fassent, avec les plans de ces mailles, des angles sensiblement égaux, pour que les équidistances des plans homologues, en zone avec ces directions, aient sensiblement les mêmes valeurs pour les deux hydrates.

Les diagrammes de poudre étant la transcription graphique des équidistances de plans réticulaires, la juxtaposition des diagrammes des deux hydrates différents pourra montrer des coïncidences, ou au moins de faibles variations de position, pour des raies engendrées par les plans dont il a été question.

Par exemple pour le monohydrate et le tétrahydrate on a les correspondances suivantes :

Le paramètre c du tétrahydrate a la même valeur que le paramètre b du monohydrate ; le paramètre b du tétrahydrate est double du paramètre a du monohydrate. Ce sont par conséquent les plans en zone avec l'axe a du tétrahydrate et l'axe c du monohydrate qui doivent rester inchangés, c'est ce qui a lieu pour les trois coïncidences de raies :

Monohydrate	Tétrahydrate
3,333 (120)	3,371 (022)
2,530 (220)	2,546 (042)
1,956 (320)	1,956 (062)

Des cas analogues sont peu nombreux : Dans le groupe R — S, le paramètre S prend pour le sulfate anhydre une valeur (8,35) qui s'écarte notablement de celle qu'il a dans les

autres mailles (7.7), on ne peut donc s'attendre à la conservation de distances de plans. D'autre part l'angle de la maille de l'heptahydrate monoclinique (104°) intervient d'une façon non négligeable. Dans le groupe Q—R, la maille de l'hexahydrate monoclinique avec un angle de 98° ne peut être rapprochée des autres mailles qui sont de symétrie au moins orthorhombique.

Pour les autres mailles on a les coïncidences de raies suivantes :

Tétrahydrate	Hexahydrate quadratique	Heptahydrate orthorhombique
3,371 (040)	3,362 (020)	3,421 (002)
2,945 (200)	2,990 (006)	2,976 (040)

Dans les groupes P—R, R—R et P—Q, les conditions de conservation d'angles et de constance suffisante de paramètres ne sont pas réalisées.

Il est évident que des coïncidences inattendues peuvent résulter de compensations (influence des angles et influence des paramètres) ou être absolument fortuites, mais il est surprenant que le nombre de coïncidences puisse devenir grand. Il s'élève à 9 dans le cas tétrahydrate-heptahydrate monoclinique. L'examen des indices correspondants aux raies n'a malheureusement pas permis d'aboutir à une interprétation simple.

Nous ne sommes pas en état d'aller plus loin dans l'explication du mécanisme de l'hydratation. Seule une étude de structure saurait montrer si les éléments structuraux se conservent au même titre que le cadre géométrique qui les contient.

On ne saurait évidemment affirmer que cette conservation du cadre géométrique se retrouve dans tous les exemples analogues à ceux que nous avons étudiés, mais le fait qu'elle ait été constatée avec autant de netteté, peut inciter à rechercher si elle existe pour d'autres familles d'hydrates ou des familles de composés tels que les ammoniacates.

RÉSUMÉ

Pour contribuer à la connaissance des sulfates de la série magnésienne nous avons examiné par les méthodes des rayons X les sulfates de magnésium, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre, de zinc ainsi que de nombreux hydrates de ces sulfates.

Nous nous sommes attaché à obtenir des hydrates bien définis ; ils sont indiqués dans le tableau XXI. Les méthodes employées ont été : la cristallisation, la déshydratation soit à température constante, soit à température croissant linéairement en fonction du temps, et exceptionnellement la rehydratation.

TABLEAU XXI

	Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Sulfate anhydre	+	+	+	+	+	×	×
Monohydrate	×	+	×	+	+	+	+
Dihydrate	+						
Hydrate à 2,5 H ² O	+						
Trihydrate						×	
Hydrate à 3,5 H ² O		+					
Tétrahydrate	×	×	×	+	+		+
Pentahydrate		×				×	
Hexahydrate monoclinique	×				×		×
Hexahydrate quadratique					×		
Heptahydrate monoclinique			×	×			
Heptahydrate orthorhombique	×				×		×

À l'exception d'un hydrate du sulfate de manganèse cristallisé avec 3,5 molécules d'eau, nous n'avons pas rencontré d'hydrate ni de variété non encore signalés. Mais beaucoup

d'entre eux résultaient d'observations quasi fortuites, ou de l'interprétation de courbes de déshydratation ou de diagrammes de solubilité, et n'avaient jamais encore été obtenus comme espèces cristallographiquement définies. Nous avons donc dû préciser, et souvent même définir, les conditions d'isolement de ces espèces sous la forme de phases cristallines ou microcristallines donnant, par diffraction de rayons X, des diagrammes nets ; dans certains cas il a fallu effectuer un recuit pour faire apparaître les raies (exemple : le sulfate de nickel déshydraté à la température du laboratoire n'a donné de diagramme de poudre qu'après un recuit prolongé à 150°).

Dans le tableau XXI, les espèces qui, à notre connaissance, n'ont pas encore été décrites cristallographiquement sont signalées par une croix +.

Lorsque l'on passe d'un degré d'hydratation à un autre, les diagrammes sont en général très différents. Par contre à une série de sulfates pris au même degré d'hydratation, correspond une série de diagrammes, tel que l'on peut faire correspondre chaque raie de l'un à une raie d'un autre ; la correspondance se poursuit jusque dans les intensités relatives des diverses raies. On trouve là, en quelque sorte, une représentation graphique directe de l'isomorphisme des produits ainsi examinés.

Cet isomorphisme est bien connu pour les deux séries d'heptahydrates qui remplissent à la fois les trois conditions classiques : même formule chimique, mêmes formes extérieures et syncristallisation. Pour les hexahydrates et les pentahydrates les deux premières conditions seules sont signalées. Pour les autres séries d'hydrates on ne trouve pratiquement aucune indication en raison de la grande difficulté de les obtenir bien cristallisés.

Pour cette même raison presque tous les échantillons étudiés étaient pulvérulents. Même les essais de cristallisation n'ont pas permis, dans beaucoup de cas, de préparer

des cristaux assez grands pour se prêter à l'application de la méthode du cristal tournant. Il était donc impossible, dans tous ces cas, de déterminer directement les dimensions de la maille élémentaire.

Nous avons tourné cette difficulté en utilisant un procédé de calcul qui permet de déterminer les paramètres de tous les termes d'une série isomorphe lorsque l'on possède tous les diagrammes de poudre, et que l'on connaît les paramètres de l'un seulement d'entre eux. Cette méthode est basée sur la correspondance raie à raie, indiquée plus haut, des diagrammes de poudre. Les paramètres qui devaient servir de base ont été déterminés par la méthode du cristal tournant et les valeurs obtenues ont pu être améliorées grâce aux diagrammes de poudre par approximations successives (monohydrate et hexahydrate du sulfate de magnésium ; tétrahydrate et pentahydrate du sulfate de manganèse. Les paramètres d'un sel anhydre, ceux du pentahydrate du sulfate de cuivre et ceux des heptahydrates étaient déjà connus).

Nous avons ainsi calculé les paramètres des mailles de tous ceux des sulfates faisant partie d'une série isomorphe (voir p. 53 le tableau complet).

Au moyen de ces paramètres et, le cas échéant, des angles, on calcule le volume des mailles cristallines. Une maille renferme par définition un nombre entier n de molécules, quotient du volume de la maille par le volume moléculaire, lui-même calculé à partir de la densité (volume moléculaire d).

Pour les produits bien cristallisés n est bien déterminé, mais pour les sulfates pulvérulents préparés par déshydratation le quotient est souvent loin d'être entier (exemple : les monohydrates et les sels anhydres). L'indétermination qui en résulte a pu être levée par l'étude de quelques échantillons bien cristallisés (sulfates naturels, sulfates cristallisés dans l'acide sulfurique) et en faisant l'hypothèse amplement

justifiée *a posteriori* que n est le même pour les hydrates à même nombre de molécules d'eau de la série étudiée.

Le nombre de molécules par maille est :

4	8	4	2	8	4	16	4
pour les hydrates à :							
0	1	4	5	6	6	7	7H ² O
				monocl.	quadr.	monocl.	orthor.

En divisant par n le volume de la maille on a une valeur corrigée du volume moléculaire (vol. mol. X); on trouve alors que le volume moléculaire d est toujours supérieur au volume moléculaire X. Ceci laisse supposer que les densités mesurées par les méthodes classiques sont trop faibles, en raison de l'influence des fissures et des occlusions liquides ou gazeuses.

Cette induction est confirmée :

1° par les discordances entre les mesures de densité provenant d'auteurs différents ;

2° par le fait que par recuit des poudres le volume moléculaire d diminue et se rapproche du volume moléculaire X;

3° par l'amélioration de la concordance entre volume moléculaire d et volume moléculaire X en remplaçant le liquide pycnométrique par un gaz (volumétre construit par J. de Neyman).

L'examen des valeurs des volumes moléculaires rassemblées dans le tableau de la p. 71 montre que :

1° pour une même série d'hydrates le volume moléculaire dépend du métal. Il croît dans l'ordre :

Ni Co Cu Zn Mg Fe Mn,

qui est indépendant de la série d'hydrates considérée ;

2° la différence entre les volumes moléculaires de deux hydrates est pratiquement indépendante du métal, mais varie avec le degré d'hydratation.

Les auteurs qui ont étudié jusqu'ici le problème de l'hydratation ont proposé des formules d'addition ; or la varia-

tion du volume moléculaire des hydrates en fonction de l'hydratation est loin d'être linéaire. Nous avons pu montrer par contre que les racines carrées du volume moléculaire apparent de l'eau variaient linéairement avec le degré d'hydratation. Contrairement à l'opinion reçue la molécule d'eau du monohydrate ne semble pas jouer un rôle particulier.

Les variations de volume moléculaire par hydratation ou déshydratation résultent des variations de dimensions de la maille cristalline. Ces variations ne se font pas d'une manière quelconque, dans le cas des sulfates étudiés.

Tout paramètre d'une maille élémentaire est voisin de l'un des quatre nombres P, Q, R, S ou d'un multiple très simple — deux, trois ou quatre — de ces nombres.

$$P = 5,0 \text{ \AA}$$

$$Q = 6,0 \text{ \AA}$$

$$R = 6,7 \text{ \AA}$$

$$S = 7,7 \text{ \AA}$$

Le paramètre $R = 6,7 \text{ \AA}$ est celui qui, à un multiple près, se retrouve le plus souvent ; il intervient dans la maille du sulfate anhydre et dans celles de tous les hydrates étudiés, à l'exception du pentahydrate triclinique (encore dans ce cas l'une des diagonales d'une face de la maille élémentaire diffère peu du double de $6,7 \text{ \AA}$). Comme le paramètre R figure aussi dans la maille des sulfates alcalino-terreux et dans celle du sulfate de plomb, nous pensons qu'il est lié au groupe SO^*M (M métal bivalent).

Les autres paramètres interviennent respectivement :

P pour le sulfate anhydre, le pentahydrate, l'hexahydrate monoclinique et l'heptahydrate monoclinique ;

Q pour le tétrahydrate, le pentahydrate, l'hexahydrate monoclinique, l'hexahydrate quadratique et l'heptahydrate orthorhombique ;

S pour le monohydrate, le tétrahydrate, l'heptahydrate

monoclinique et d'une façon approchée pour le sulfate anhydre.

Les mailles élémentaires de deux sulfates inégalement hydratés peuvent avoir respectivement deux faces superposables, à peu de chose près, ou deux faces dont l'une est le double, le triple ou le quadruple de l'autre.

Entre deux hydrates pris au hasard il n'y a pas nécessairement de maille plane commune, à un multiple près, mais ceci a souvent lieu. Les mailles dont les dimensions se conservent d'une manière approchée sont :

R — S pour le sulfate anhydre, le monohydrate, le tétrahydrate et l'heptahydrate monoclinique ;

Q — R pour le tétrahydrate, l'hexahydrate monoclinique, l'hexahydrate quadratique et l'heptahydrate monoclinique ;

P — R pour le sulfate anhydre, l'hexahydrate monoclinique et l'heptahydrate monoclinique ;

R — R pour le monohydrate et l'hexahydrate quadratique ;

P — Q pour le pentahydrate triclinique et l'hexahydrate monoclinique.

Toutes ces mailles planes sont rectangulaires (à moins de 1° près) sauf la maille P — Q qui est caractérisée par un angle de 82°.

Dans les mailles du pentahydrate et de l'heptahydrate orthorhombique les dimensions Q — Q, et dans celles du sulfate anhydre et de l'heptahydrate monoclinique les dimensions P — S se conservent sans toutefois que l'angle des axes qui portent ces paramètres soit le même. On constate qu'à travers toutes les mailles des hydrates étudiés certains éléments géométriques se conservent. Seule une étude de la structure saurait nous montrer si les éléments structuraux contenus dans ce cadre géométrique se conservent eux aussi.

(Laboratoire de M. E. Cornec

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg).

BIBLIOGRAPHIE

1. WESTENBRINK. — *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, **46** (1927), 105.
2. ZEPHAROVITCH. — *Akad. Wiss. Wien.* **79** [1] (1879), 183.
3. MARNAG. — *Arch. Sci. phys. nat.* **45** [2] (1872), 223.
4. KREPELKA et REJHA. — *Coll. Trav. Chim. Tchéco.* **3** (1931), 523.
5. CORNEC, SCHREIBER et SELVA. — *Bull. Soc. Chim.*, **51** (1932), 45.
6. SELVA. — *Thèse de Strasbourg* [série U], n° 111 (1935).
7. GUICHARD. — *Bull. Soc. Chim.*, **37** (1925), 62.
8. LECOQ DE BOISBAUDRAN. — *C. R.*, **65** (1867), 111.
9. LECOQ DE BOISBAUDRAN. — *C. R.*, **66** (1868), 497.
10. LECOQ DE BOISBAUDRAN. — *Bull. Soc. Chim.*, **8** (1867), 3 et 65; **9** (1868), 191.
11. LECOQ DE BOISBAUDRAN. — *Ann. Chim. Phys.*, **18** (1869), 246; **9** (1866), 173.
12. FRAENKEL. — *Z. anorg. allg. Chim.*, **55** (1907), 223.
13. ROHMER. — *C. R.*, **199** (1934), 641.
14. KREPELKA et REJHA. — *Coll. Trav. Chim. Tchéco.*, **5** (1933), 67.
15. GÜNTHER. — *Thèse Iéna* (1908).
16. SCHREIBER. — *Thèse Strasbourg* [série U], n° 105 (1933).
17. SCHALLER. — *Bull. Géol. Surv. Calif.*, **3** (1903), 191.
18. BROOKE. — *Ann. of Philos.*, **6** (1823), 437.
19. BROOKE. — *Ibid.*, **6** (1823), 40.
20. D'ANS. — *Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen*, Berlin (1933), 121.
21. CHRÉTIEN et ROHMER. — *C. R.*, **198** (1934), 92.
22. COHEN et HETTERSCHIJ. — *Z. physik. Chem.*, **115** (1925), 440.
23. CORNEC et SPACK. — *Bull. Soc. Chim.*, **45** (1929), 695.
24. WYROUBOFF. — *Bull. Soc. franç. Minéral.*, **12** (1889), 69 et 366.
25. JOHNSTON. — *Summ. Report Geol. Survey Canada* (1911), 256.
26. MITSCHERLICH. — *Œuvres complètes*, 314.
27. CORNEC et NORTH. — *Bull. Soc. Chim.*, **3** (1936), 211.
28. MÜLLER-ERZBACH. — *Wied. Ann.*, **26** (1885), 409.
29. MITSCHERLICH. — *Pogg. Ann.*, **8** (1826), 427.
30. VALLET. — *C. R.*, **204** (1937), 496.
31. MITSCHERLICH. — *Pogg. Ann.*, **12** (1828), 137.
32. SCACCHI. — *Atti. Accad. Napoli* (1863), n° 11.

33. BEEVERS et LIPSON. — *Z. Krist.*, A **83**, 123.
34. MARIGNAC. — *Mém. Soc. Phys. Genève*, **14** (1855), 234.
35. BARKER cité par GROTH. — *Chem. Krystallographie*, **2**, 419.
36. GOSSNER et BRÜCKL. — *Z. Krist.*, **69** (1929), 422.
37. BEEVERS et LIPSON. — *Proc. Royal Soc.*, A **146** (1934), 570.
38. BOLTE. — *Z. physik. Chem.*, **80** (1912), 338.
39. MARIGNAC. — *Ann. Mines*, **9** (1856), 11.
40. VALLET et BASSIÈRE. — *Bull. Soc. Chim.*, **5** (1938), 546.
41. KENRICK. — *J. phys. Chem.*, **12** (1908), 693.
42. SCHARIZER. — *Z. Krist.*, **30** (1899), 209.
43. HOFMANN et WANJUKOW. — *Trans. Am. Inst. min. Eng.*, **43** (1913), 523 et *Bull. Am. Inst. min. Eng.* (1912), 889.
44. FRÖHDE. — *Arch. Pharm.* [2], **127** (1866), 92.
45. VALLET. — *Bull. Soc. Chim.*, **3** (1936), 103.
46. IDE. — *Z. anorg. allg. Chem.*, **235** (1938), 305.
47. KOHLSCHÜTTER et NITSCHMANN. — *Z. phys. Chem. Bodenstein Festband* (1931), 494.
48. BELL et TABER. — *J. phys. Chem.*, **12** (1908), 171.
49. SCACCHI. — *Rend. Accad. Napoli.*, **9** (1870), 84.
50. HAMMEL. — *C. R.*, **197** (1933), 684 et **199** (1934), 282.
51. TSCHERMAK. — *Akad. Wiss. Wien.*, **63** (1871), 317.
52. BÜCKING. — *Akad. Wiss. Berlin*, **28** (1895), 533.
53. KRENNER. — *Centr. Mineralogie* (1928), 265.
54. FELDMANN. — *Travaux inédits*.
55. ETARD. — *C. R.*, **87** (1878), 602.
56. HOCART et Mlle SERRES. — *C. R.*, **193** (1931), 1180.
57. SCHIFF. — *Z. Krist.*, **87** (1934), 379.
58. MARCHAL. — *J. Chim. phys.*, **22** (1925), 325 et 558.
59. CHATILLON. — *Thèse Strasbourg* [série E], n° 20 (1927), 56.
60. SERRES. — *Thèse Strasbourg* [série E], n° 30 (1931), 19.
61. DE NEYMAN. — *Diplôme d'études supérieures Strasbourg* (1937).
62. GROTH. — *Chem. Krystallographie*, **2**, 383.
63. BASCHE et MARK. — *Z. Krist.*, **64** (1926), 1.
64. JAMES et WOOD. — *Proc. Roy. Soc.*, A, **109** (1925), 598.
65. MOLES et CRESPI. — *Z. phys. Chem.*, **130** (1927), 337.
66. THORPE et WATTS. — *J. Chem. Soc. London* **37** (1880), 102.
67. KOPP. — Bibliographie dans *J. Chem. Soc. London*, **63** (1893), 782.
68. BILTZ. — Bibliographie dans *Z. anorg. allg. Chem.*, **193** (1930), 348.
69. BALANDIN. — *Z. phys. Chem.*, **116** (1925), 123 et **121** (1926), 299.
70. RETGERS. — *Z. phys. Chem.*, **3** (1889), 289.
71. ANDRÆ. — *Z. phys. Chem.*, **76** (1911), 491 et **82** (1913), 109.

72. PLAYFAIR. — Résultats rapportés par Thorpe et Watts, voir (66).
73. CLARK, QUICK et HARKINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **42** (1920), 2493.
74. TOPSÆ. — *Arch. Sci. phys. nat.*, **45** (1872), 223.
75. VORTMANN. — *Ber.*, **15** (1882), 1888.
76. SCHARIZER. — *Z. Krist.*, **37** (1903), 547 et **54** (1915), 128.
77. BIRK et BILTZ. — *Z. anorg. allg. Chem.*, **150** (1925), 20.
78. DE SCHULTEN. — *C. R.*, **107** (1888), 405.
79. BRIDGMANN. — *J. chem., Phys.*, **3** (1935), 599.
80. EGGERT et REITSTÖTTER. — *Z. phys. Chem.*, **123** (1926), 363.
81. RENCKER et DUBOIS. — *C. R.*, **203** (1936), 185.
82. SKRAMOWSKY. — *Coll. Trav. Chim. Tchéco.*, **7** (1935), 69.
83. KLOBB. — *C. R.*, **114** (1892), 836.
-

APPENDICE

Equidistances $\frac{d}{s}$ (en Å) des plans réticulaires qui ont engendré les raies des diagrammes de poudre des sulfates et des hydrates étudiés.

Le chiffre romain qui suit dans chaque colonne la valeur de la distance réticulaire donne l'intensité de la raie (voir p. 6).

Les indices cristallographiques des plans réflecteurs figurent dans la dernière colonne de chaque tableau.

Sulfates anhydres.

Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Indices
4,360 I	4,291 I	4,199 II	4,215 I	4,246 I	4,199 III		(200)
			4,050 I	3,898 I		4,108 III	(101)
3,884 I		3,911 I	3,810 I		3,911 I		(011)
	3,643 III		3,548 III	3,548 II	3,559 V		(210)
3,548 V	3,559 III	3,581 V	3,452 II			3,515 IV	(111)
3,362 I	3,393 I		3,304 I	3,280 II			(020)
2,601 III	2,672 IV	2,647 V	2,562 V	2,540 V	2,613 V	2,607 V	(121) (220)
2,432 II	2,466 II	2,477 II	2,418 II		2,413 IV	2,427 III	(301)
		2,380 I	2,312 II	2,312 III		2,370 I	(002)
2,290 II	2,353 II				2,303 I	2,286 I	(102) (012) (311)
2,157 I							(320)
2,008 I	2,067 I		2,008 I	1,986 I			(031)
1,959 I	2,012 I	1,993 I	1,956 I	1,950 I	1,956 II	1,965 II	(231) (131) (230)
	1,835 I	1,823 I	1,788 II				(420)
1,793 I	1,786 I	1,776 II	1,750 II			1,755	(222)
1,753 I				1,771 II	1,771 III	1,795 I	(420)
1,672 I	1,693 I	1,686 I		1,661 I	1,668 I	1,674 I	(040)
		1,560 I				1,552 II	(141)
1,445 I	1,454 I	1,472 I		1,428 I	1,428 III	1,447 II	(521)
1,405 I	1,426 I	1,424 I	1,403 III	1,392 III	1,392 I	1,407 I	(600) (123) (122)
1,271 I	1,297 I	1,282 I				1,274 I	(133)

Monohydrates.

Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Indices
4,764 III	4,825 III	4,784 II	4,704 III	4,724 III	4,764 II	4,741 II	(111)
3,333 V	3,473 V	3,432 V	3,352 V	3,342 V	3,371 V	3,371 V	(022)
	3,295 II	3,258 I	3,183 II		3,134 III		(004)
3,029 III	3,109 III	3,093 II	3,021 III	3,029 III		3,036 II	(014) (202)
2,530 IV	2,562 III	2,514 II	2,483 III	2,488 III	2,462 III	2,508 III	(024) (220)
			2,316 I	2,329 I		2,316 I	(204)
	2,232 I	2,216 I					
2,165 I			2,180 II	2,192 II	2,236 II	2,176 I	(301)
							(311)
2,089 I				2,085 I		2,096 I	(133)
2,041 II	2,092 III	2,071 I	2,034 I	2,012 I	2,012 II	2,051 I	(034) (230) (224) (303)
1,956 I	2,005 I	1,989 I	1,956 I	1,944 II		1,959 II	(232) (040)
	1,959 I				1,915 I		(313)
1,889 I			1,889 I			1,895 I	(322)
			1,791 I	1,710 II	1,805 I	1,803 I	
1,670 II			1,662 II	1,651 II	1,676 II	1,670 I	(044) (240)
1,616 I	1,634 I			1,609 I	1,590 III	1,616 II	(242) (412)
	1,477 II			1,475 I	1,560 I	1,580 I	
1,260 II							
1,172 II							

Hydrates intermédiaires entre les monohydrates
et les tétrahydrates.

So ⁴ Co stable à basse température	So ⁴ Mg 2H ² O	So ⁴ Mg 2,5H ² O	So ⁴ Cu 3H ² O	So ⁴ Mn 3,5H ² O
4,262 I	5,403 I	6,814 II	5,109 III	5,482 IV
3,911 I	4,327 IV	6,209 II	4,825 II	4,516 IV
3,570 II	3,696 II	4,646 V	4,411 V	4,035 III
3,323 I	3,411 I	4,199 I	3,993 II	3,473 II
2,852 I	3,109 IV	4,079 I	3,638 IV	3,305 II
2,579 V	2,811 III	3,603 I	3,411 II	3,169 I
2,325 II	2,733 I	3,391 I	3,239 IV	2,998 IV
2,192 I	1,892 I	3,068 V	2,998 II	2,758 I
1,953 I	1,719 I	2,937 IV	2,818 III	2,584 II
1,892 I	1,657 I	2,894 IV	2,493 III	2,457 I
1,748 II		2,689 I	2,277 III	2,339 I
1,674 I		2,607 III	2,208 I	2,303 I
1,622 I		2,399 I	2,092 I	2,041 I
1,494 I		2,188 I		1,996 I
1,437 I				1,903 I
1,405 II				1,823 I
1,334 I				1,771 I

Tétrahydrates.

Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Zn (Vallet et Bassière)	Indices
6,732 II	6,898 I	6,732 I	6,613 I	6,613 I	5,85 III	(020) (011)
5,403 III	5,482 III	5,403 III	5,276 IV	5,351 III	5,37 III	(110)
					4,99 III	
4,428 IV	4,499 IV	4,446 IV	4,344 IV	4,360 IV	4,38 V	(030) ($\bar{1}$ 11) (120) (111)
3,924 III	4,001 II	3,955 III	3,884 III	3,884 II	4,03 IV	(002) (031)
3,371 I	3,442 II	3,362 I	3,333 II	3,333 I	3,61 II	(040) (022)
3,186 II	3,258 II	3,212 II	3,177 II	3,169 II		(131) (112) ($\bar{1}$ 31) (102) ($\bar{1}$ 12)
2,945 V	2,990 IV	2,952 IV	2,908 IV	2,908 III	2,93 IV	(032) (122) (140) (122) (200)
2,739 II	2,722 I					(141) (220) (211) (132) ($\bar{2}$ 11)
2,546 I	2,573 II	2,562 I	2,535 II	2,524 II		($\bar{2}$ 21) (221) (013) (042)
	2,457 I		2,384 I	2,380 I		(023)
2,334 I	2,380 I		2,321 I	2,321 II		($\bar{2}$ 02) (142) (231) (113) (103) (202)
2,252 I	2,294 I	2,248 I	2,232 I	2,232 II	2,29 II	($\bar{2}$ 22) (240) (123) (033) (060)
1,956 I	1,989 II	1,962 I	1,941 II	1,938 II	2,025 I	($\bar{2}$ 03) (004) (203) (143) (300) (062)
	1,895 II			1,849 I	1,865 I	(024) (320) (311) (223) (104)
			1,778 I	1,774 I		
				1,490 II		

Pentahydrates.

Mn	Cu	Indices
5,704 III	5,647 I	(001)
	5,403 I	(110) ($\bar{1}10$)
5,085 IV	5,086 I	(011)
4,845 IV	4,764 IV	($\bar{1}11$)
	4,685 IV	(110)
3,965 II	3,965 III	(111)
3,696 III	3,661 III	
3,483 I	3,494 I	($\bar{1}31$)
3,258 III	3,276 II	(111)
3,044 I	3,037 I	($\bar{2}11$) ($\bar{1}21$)
2,937 II	2,811 I	($\bar{2}21$)
2,702 III	2,720 I	($\bar{2}20$)
2,579 I	2,630 I	(210)
	2,408 III	(022) ($\bar{2}12$)
2,286 I		(122) ($\bar{2}21$)
2,176 I		($\bar{2}21$) ($\bar{1}12$)
1,999 I	2,012 I	(235)
	1,953 I	(105) ($\bar{3}10$)
1,895 II		($\bar{3}22$) ($\bar{2}13$)

Hexahydrates monocliniques.

Mg		Co		Ni		Zn		Indices
		5,853	II			5,915	I	
5,482	II	5,505	II	5,377	II	5,403	I	(111)
5,040	I							(112)
4,845	I	4,845	I	4,684	II	4,866	II	(200)
4,432	V	4,377	V	4,294	V	4 377	V	(113)
4,108	I							(204)
4,021	I	4,021	IV	3,911	III	3,993	III	(210) ($\bar{2}11$)
3,615	I	3,581	III	3,548	I	3,581	II	($\bar{2}14$)
3,421	I							(022) (213)
3,195	I	3,195	I	3,118	I	3,152	I	(122) ($\bar{3}03$)
		3,005	I			2,982	I	
2,923	IV	2,908	I	2,838	IV	2,894	III	($\bar{2}21$) (310) (313)
2,771	II	2,778	I			2,811	I	($\bar{3}14$) (222) (312) ($\bar{2}23$)
2,683	I	2,665	I			2,677	I	($\bar{2}24$)
2,573	I	2,579	I	2,546	I	2,579	I	(223)
2,514	I	2,488	I			2,464	I	(224) (314)
		2,418	I					
2,282	III	2,273	III	2,232	II	2,273	I	(332) (131) (410) (411) ($\bar{1}32$)
2,216	I	2,200	I			2,200	I	(323) (403) ($\bar{1}33$)
2,135	I							(230) ($\bar{2}31$) ($\bar{2}32$) (134)
2,064	II	2 054	I					($\bar{2}43$) (232) (414)
2,002	I	1 999	II	1,962	II	1,986	II	($\bar{4}24$) (420) (421) ($\bar{4}03$) ($\bar{4}23$)
1,870	II	1,865	II			1,854	I	($\bar{3}34$)
				1,741	I			

$\text{So}^4\text{Ni } 6\text{H}^2\text{O}$ quadratique.

	Indices
4,608 III	(013) (111)
4,246 V	(112)
3,362 I	(021)
2,960 II	(023) (006)
2,714 II	(024)
2,557 II	(124)
2,325 II	(222)
2,121 II	(033) (131) (224)
1,887 I	(231) (230)
1,748 I	(234)

Heptahydrates monocliniques.

Fe	Co	Indices
6,692 I		(202)
5,403 IV	5,403 I	(022)
4,825 IV	4,804 V	(311) (122) (004)
4,380 IV	4,377 I	(203) (214) (030)
3,452 II	3,979 I	(032) (320)
3,732 II	3,696 IV	(400) (230) (132)
3,371 II		(006) (404)
3,221 III	3,195 II	(040) (041) (224)
2,945 III	3,021 I	(142) (240)
2,727 I	2,720 III	(044)
2,562 I	2,584 II	(432) (144)
	2,467 I	
2,256 I	2,281 II	
	1,986 I	
1,956 I	1,935 I	
	1,833 II	

Heptahydrates orthorhombiques.

Mg		Ni		Zn		Indices
5,946	II					(101) (200)
5,351	II	5,276	III	5,203	III	(111)
4,199	V	4,153	V	4,123	V	(220) (211) (121)
3,993	I					(030)
3,769	I	3,708	I	3,673	I	(310) (130)
3,421	II	3,381	I	3,371	I	(301) (031)
3,160	I					(112)
2,975	III					(321) (202) (231) (022) (400) (040)
2,859	III	2,831	I	2,831	II	(410)
2,733	I			2,746	I	(401)
2,653	IV	2,618	I	2,636	II	(420) (222) (411) (141)
2,366	I					(500) (430)
2,256	I					(103) (402) (501) (431)
2,192	II	2,169	I	2,184	I	(412)
2,092	II	2,078	I	2,082	I	(422) (521) (242)
2,008	I					(033)
1,947	I	1,926	I			(313) (531) (432)
1,870	I	1,849	I	1,851	I	(323)
1,795						
1,710	I					
1,636	I	1,601	I	1,594	I	

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Diffraction des rayons X par les liquides
et les gaz.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 12 Janvier 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
G. ROUSSY.

